

UNIVERZITA KARLOVA

Přírodovědecká fakulta

Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Studijní program:

Geologie

Studijní obor:

Geochemie



Bc. Petr Dvořák

In-situ reduktivní dehalogenace

In-situ reductive dehalogenation

Diplomová práce

Vedoucí práce: Mgr. Vojtěch Stejskal

Konzultant: Doc. RNDr. Jiří Bruthans, Ph.D.

Praha 2018

**Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 22. 8. 2018

.....

Petr Dvořák

## **Poděkování**

Rád bych poděkoval svému vedoucímu práce Mgr. Vojtěchu Stejskalovi za odborné vedení a hodnotné poznatky při terénních zkouškách a monitorování. Dále pak svému konzultantovi RNDr. Jiřímu Bruthansovi, Ph.D. za cenné konzultace a motivaci k dokončení diplomové práce.

## Abstrakt

Tato práce se zabývá sanací kontaminace chlorovanými ethyleny a methany v areálu chemické výroby Spolchemie v Ústí nad Labem. Pro tyto účely bylo využito částic nulamocného nanoželeza. Na lokalitě byly provedeny dvě aplikace vodné suspenze různých částic železa společně se stopovačem (chloridem lithným), výsledky první aplikace byly zpracovány vedoucím práce a jsou v rešeršní a diskuzní části práce stručně shrnuty. Výsledky druhé aplikace jsem pak vyhodnotil v této práci. Druhá aplikace nanočástic proběhla v říjnu 2015 a byla monitorována po dobu 424 dní. Monitoring sestával ze sledování hladiny podzemní vody, fyzikálně-chemických parametrů a odběrů vzorků vody pro analýzu koncentrací chlorovaných uhlovodíků, jejich produktů rozpadu a vybraných iontů. Nulamocné částice železa měly předpokládaný vliv na fyzikálně-chemické parametry vod na lokalitě a na redukci kontaminace. Injektovaný stopovač prokázal směr proudění podzemní vody a umožnil odlišit úbytek způsobený reduktivní dehalogenací od naředění kontaminace čistou injektovanou vodou, naředění ve většině bodech nepřesáhlo 5 %. Ostatní studované parametry pak ukazují vliv železa na geochemii lokality a potencionální bakteriální aktivitu. Efektivita sanace se výrazně lišila v různých hloubkových zónách. Redukce CIU setrvala přibližně 250 dní v případě více chlorovaného perchlorethylenu a trichlorethylenu pak docházelo k redukci celou dobu monitorování (424 dní). Součástí práce je rešeršní část, která se zabývá jednotlivými kontaminanty, jejich vlastnostmi, toxicitou a chováním v horninovém prostředí, dále pak aplikovanou sanační metodou a charakteristikou lokality.

## Abstract

This master thesis is focused on groundwater remediation of chlorinated ethylenes and methanes in the area of chemical factory Spolchemie in the Czech Republic, Ústí nad Labem city. For these purposes nano zero valent iron particles were used. For the remediation two separate applications of different types of particles together in suspension with tracer (lithium chloride), were carried out. The results from the first application were evaluated by the supervisor of this thesis and are briefly summarized and discussed together with the second application which was evaluated by the author of this thesis. Second application of particles was carried out in October 2015 and observed for 424 days. Observation consisted of monitoring of groundwater level, physical-chemical parameters and collection of water samples for the analysis of concentrations of chlorinated hydrocarbons, their degradation products and several chosen ions. Nanoiron particles had the assumed effect onto the physical-chemical parameters and reduction of contamination. The application of tracer had proven the expected groundwater flow and made a possibility to distinguish between the process of reductive dehalogenation and dilution caused by the injected water, the dilution did not exceeded 5 % in most monitored points. Other monitored parameters have shown the effect of nanoiron onto site's geochemistry and potential bacterial activity. Efficiency of the remediation showed significant differences in various depth levels. Reduction of CIU lasted for about 250 days, in case of more chlorinated substances such as tetrachlorethylene and trichlorethylene reduction lasted for the whole monitoring period (424 days). In the theoretical part of the thesis, properties, behaviour and toxicity of individual substances are described as well as the theory of the use of zero valent nanoiron particles for groundwater remediation and characteristics of the area itself.

## Obsah

1. Úvod.....	11
1.1 Cíl diplomové práce .....	11
2. Vlastnosti chlorovaných uhlovodíků.....	11
2.1 Perchlorethylen.....	12
2.2 Trichlorethylen .....	13
2.3 Dichlorethylen .....	14
2.4 Vinylchlorid .....	15
2.5 Tetrachlormethan .....	16
2.6 Trichlormethan (Chloroform) .....	17
2.7 Dichlormethan .....	17
2.8 Procesy redukce chlorovaných uhlovodíků.....	18
2.9 Sanační metody CIU.....	19
2.9.1 In-situ chemická redukce .....	19
2.9.2 propustné reaktivní bariéry.....	19
3. Teorie sanační metody nulamocným nanoželezem.....	19
3.1 Metody přípravy nanočástic .....	20
3.2 Redukce pomocí nZVI .....	20
3.3 Povrchové modifikace nZVI .....	22
3.4.1 Povrchová modifikace NANOFER STAR.....	23
3.4.2 Povrchová modifikace NANOFER 25S.....	23
3.4 Potencionální rizika a vliv nZVI na prostředí .....	25
3.4.1 Vztah nanoželeza k mikroorganismům .....	25
3.4.2 Vztah nanoželeza k fyzikálně-chemickým vlastnostem prostředí .....	26
4. Lokalita Spolchemie.....	26
4.1 Geologie oblasti.....	27
4.2 Hydrogeologie a hydrologie oblasti .....	28
4.3 Charakteristika znečištění .....	29
5. Instrumentace vrtů a shrnutí předchozí aplikace v oblasti .....	32
5.1 Situace vrtů na lokalitě Spolchemie 1 .....	32
5.2 Karotážní měření .....	33
5.3 Aplikace nZVI.....	33
5.4 Stopovací zkoušky.....	34
5.5 Fyzikálně chemické parametry.....	35
5.6 Redukce CIU a CIM .....	35

6. Metodika provedených prací .....	38
6.1 Aplikace nZVI.....	38
6.2 Monitoring podzemní vody .....	38
6.3 Metodika stopovací zkoušky .....	39
6.4 Metodika vyhodnocení dechlorace.....	39
7. Výsledky.....	39
7.1 Vývoj hladin podzemní vody .....	39
7.2 Výsledky stopovacích zkoušek .....	40
7.3 Výsledky fyzikálně-chemických parametrů a iontové analýzy.....	42
7.3.1 Celkové železo .....	42
7.3.2 Oxidačně redoxní potenciál.....	44
7.3.3 pH.....	47
7.3.4 Konduktivita.....	48
7.3.5 Chemická spotřeba kyslíku .....	50
7.3.6 Sírany .....	50
7.3.7 Sulfan .....	51
7.3.8 Dusičnany, dusitany a siřičitany.....	51
7.3.9 Amonné ionty.....	52
7.4 Vyhodnocení kontaminace a rozkladu .....	52
7.4.1 Redukce ClU .....	52
7.4.2 Produkty rozpadu – ethen, ethan, methan .....	61
7.4.3 Vyhodnocení dle stupně dechlorace.....	61
7.4.4 Vliv a Spotřeba nZVI částic .....	63
8. Diskuze.....	64
9. Závěr a návrhy pro další opatření.....	66
Literatura .....	69

## Seznam příloh:

- I. Vrtná dokumentace
  - 1.1 Vrt PV-112
  - 1.2 Vrt PV-129
  - 1.3 Vrt PV-130
- II. Karotáž
  - 2.1 Karotážní profil vrtu PV-129
- III. Doplnující grafy
  - 3.1 Produkty rozpadu PV-129
  - 3.2 Produkty rozpadu PV-130

- 3.3 Vývoj stopovače druhé aplikace na vrtu PV-129
- 3.4 Vývoj stopovače druhé aplikace na vrtu PV-130
- 3.5 Vývoj koncentrací TCE na v zónách 6,5 a 8 m
- 3.6 Vývoj koncentrací PCE na v zónách 9,5 a 11 m
- 3.7 Vývoj koncentrací TCE na v zónách 9,5 a 11 m

## Seznam obrázků v textu

obr. 1: Distribuce DNAPL v nezpěvném prostředí – převzato a upraveno podle: (Pankov and Cherry 1996). .....	12
obr. 2: Strukturní vzorec PCE (TOXNET 2018a).....	12
obr. 3: Strukturní vzorec TCE (TOXNET 2018b). .....	13
obr. 4: Strukturní vzorce 1,1 a (cis, trans)-1,2 DCE (TOXNET 2018c,d). .....	14
obr. 5: Strukturní vzorec VC (TOXNET 2018e).....	15
obr. 6: Strukturní vzorec PCM (TOXNET 2018f). .....	16
obr. 7: Strukturní vzorec chloroformu (TOXNET 2018g). .....	17
obr. 8: Strukturní vzorec dichlormethanu (TOXNET 2018h).....	17
obr. 9: Transformační cesty pro CIE v půdním systému – upraveno podle (Dragun 1988) ...	18
obr. 10: částice NANOFE STAR (dole) v transmisním elektronovém mikroskopu a NANOFE 25S nahoře, (Nanoiron.cz 2018).....	24
obr. 11: Kontakt bakterie s nZVI s různými povrchovými stabilizacemi upraveno podle: (Yankai Xie et al., 2016) .....	25
obr. 12: Areál Spolechmie v Ústí nad Labem – červeně, Lokalita Spolechmie I – modře, PRB – žlutě (Mapy.cz, 2018).....	26
obr. 13: Geologie v areálu Spolchemie – červeně, Spolchemie I modře, (Česká geologická služba, 2018) .....	27
obr. 14: Topografická mapa lokality s vyznačenými rozvodnicemi 4. (zeleně) a 3 (červeně) řádu. (ČHMÚ, 2018b) .....	29
obr. 15: Zastoupení kontaminace na lokalitě Spolechmie I (Stejskal V., 2017) .....	29
obr. 16: Ilustrace kontaminačního mraku na lokalitě Spolechmie I – upraveno (Stejskal V., 2017).....	30
obr. 17: Kontaminační mapa CIU na lokalitě – upraveno (Stejskal 2017).....	31
obr. 18: Situace vrtů na lokalitě Spolchemie I – upraveno, (Stejskal, 2017) .....	32
obr. 19: Schéma aplikačního systému (Stejskal V., 2017) .....	33
obr. 20: Stopovací zkouška – první aplikace - Li v hloubce 6,5 m (Stejskal V., 2017).....	34
obr. 21: Stopovací zkouška – první aplikace – Li na vrtech PV (Stejskal V., 2017).....	34
obr. 22: ORP vrty – první aplikace – AW2 (Stejskal V., 2017).....	35
obr. 23: PCE na vrtech PV – první aplikace (Stejskal V., 2017). .....	36
obr. 24: PCE na vrtech AW – první aplikace (Stejskal V., 2017).....	36
obr. 25: PCM na vrtech AW – první aplikace (Stejskal V., 2017).....	37
obr. 26: Zonální průběh PCM na vrtech AW – první aplikace (Stejskal 2017). .....	37
obr. 27: Vývoj HPV během monitorování druhé aplikace na vrtech PV .....	39
obr. 28: Detekce stopovače na vrtech PV .....	40
obr. 29: Vývoj stopovače druhé aplikace na vrtu PV-112 .....	41
obr. 30: Vývoj koncentrace Li na vrtech AW2 .....	42
obr. 31: Celkové železo v zónách 6,5 a 8 m.....	43

obr. 32: Celkové železo v zónách 9,5 a 11 m.....	43
obr. 33: Celkové železo na vrtech PV .....	44
obr. 34: Vývoj $E_H$ na sanačních vrtech PV .....	45
obr. 35: Zonální vývoj $E_H$ na vrtu AW-22 .....	45
obr. 36: Zonální vývoj $E_H$ na vrtu AW2-23 .....	46
obr. 37: Zonální vývoj $E_H$ na vrtu AW2-24 .....	46
obr. 38: Vývoj $E_H$ na vrtu AW2-21 .....	46
obr. 39: Zonální vývoj pH na vrtu AW2-23 .....	47
obr. 40: Vývoj pH na sanačních vrtech PV .....	47
obr. 41: Zonální vývoj pH na vrtu AW2-24.....	48
obr. 42: Zonální vývoj konduktivity na vrtu AW2-22 .....	48
obr. 43: Zonální vývoj konduktivity na vrtu AW2-23 .....	49
obr. 44: Zonální vývoj konduktivity na vrtu AW2-24 .....	49
obr. 45: Zonální vývoj konduktivity na vrtech PV.....	49
obr. 46: Vývoj CHSK na vrtech PV .....	50
obr. 47: Vývoj koncentrací síranů na vrtech PV .....	51
obr. 48: Vývoj koncentrací volného sulfanu na vrtech PV .....	51
obr. 49: Vývoj koncentrací amonných iontů na vrtech PV .....	52
obr. 50: Podíl úbytku vlivem reakcí a naředěním v prvních 55 dnech monitorování na vrtu AW2-22. Výška sloupce vyjadřuje celkovou koncentraci CIU v bodě před aplikací.....	53
obr. 51: Podíl úbytku vlivem reakcí a naředěním v prvních 55 dnech monitorování na vrtu AW2-23. Výška sloupce vyjadřuje celkovou koncentraci CIU v bodě před aplikací.....	54
obr. 52: Podíl úbytku vlivem reakcí a naředěním v prvních 55 dnech monitorování na vrtu AW2-24. Výška sloupce vyjadřuje celkovou koncentraci CIU v bodě před aplikací.....	54
obr. 53: Koncentrace chlorovaných ethylenů na odtokovém vrtu PV-112 .....	57
obr. 54: Koncentrace PCE ve vybraných zónách .....	57
obr. 55: Celková suma jednotlivých CIU na lokalitě v čase .....	58
obr. 56: Vývoj koncentrace chlorovaných methanů na vrtu PV-112 .....	58
obr. 57: Vývoj koncentrace chlorovaných methanů na vrtu PV-129 .....	59
obr. 58: Vývoj koncentrací chlorovaných ethylenů v mělkých zónách .....	59
obr. 59: Vývoj koncentrací chlorovaných ethylenů v hlubších zónách na vrtech AW .....	60
obr. 60: Vývoj koncentrací produktů rozpadu na vrtu PV-112 .....	61
obr. 61: Vývoj dechlorace na vrtech PV .....	62

## Seznam tabulek v textu

Tab. 1: Základní vlastnosti PCE.....	13
Tab. 2: Základní vlastnosti TCE .....	14
Tab. 3: Základní vlastnosti DCE .....	15
Tab. 4: Základní vlastnosti VC .....	15
Tab. 5: Základní vlastnosti PCM.....	16
Tab. 6: Základní vlastnosti PCM.....	17
Tab. 7: Základní vlastnosti DCM.....	18
Tab. 8: Parametry vrtů vyhloubených pro sanační účely .....	33
Tab. 9: Injektážní parametry aplikace 2015 NANO FER STAR (doplnit čas injektáže.....	38
Tab. 10: Vstupní hodnoty stopovacích zkoušek pro vrty PV-112, PV-129 a PV-130.....	41
Tab. 11: Výstupní hodnoty stopovacích zkoušek pro vrty PV-112, PV-129 a PV-130.....	42



Tab. 12: Procentuální množství detekovaného železa .....	44
Tab. 13: Srovnání procentuálního podílu sumy CIU detekované v konkrétních zónách a procentuálním podílem úbytku koncentrace CIE vlivem naředění nebo redukci na vrtu AW2-22 .....	55
Tab. 14: Srovnání procentuálního podílu sumy CIU detekované v konkrétních zónách a procentuálním podílem úbytku koncentrace CIE vlivem naředění nebo redukci na vrtu AW2-23 .....	55
Tab. 15: Srovnání procentuálního podílu sumy CIU detekované v konkrétních zónách a procentuálním podílem úbytku koncentrace CIE vlivem naředění nebo redukci na vrtu AW2-24 .....	56
Tab. 16: Srovnání procentuálního podílu sumy CIU detekované v konkrétním bodě a procentuálním podílem úbytku koncentrace CIE vlivem naředění nebo redukci na vrtech PV .....	56
Tab. 17: Procentuální míra poklesu CIU na všech monitorovacích bodech vztažená k předaplikačním hodnotám .....	60
Tab. 18: Procentuální míra poklesu CIM ve všech monitorovacích bodech vztažená k předaplikačním hodnotám. ....	61
Tab. 19: Stupeň dechlorace na vrtech PV .....	62
Tab. 20: Množství nZVI částic potřebných k redukci CIE .....	63
Tab. 21: Teoretická vzdálenost ovlivněného prostředí od injektážních bodů .....	64

## Seznam rovnic v textu

1: Oxidace nulamocného železa .....	20
2: Mechanismus redukce CIU .....	21
3: Sekvenční hydrogenolýza .....	21
4: Beta eliminace .....	21
5: Oxidace železa rozpuštěným kyslíkem .....	21
6: Anaerobní koroze železa .....	21
7: Redukce PCE .....	22
8: Redukce TCE .....	22
9: Redukce DCE .....	22
10: Redukce VC .....	22
11: Stupeň dechlorace pro CIE .....	39
12: Stupeň dechlorace pro CIE a CIM .....	39
13: Výpočet poměru perimetru dosaženého aplikací .....	63

## Seznam použitých zkratk

CHSKCr – Chemická spotřeba kyslíku dichromanem draselným  
CIE – Chlorované etheny  
CIM – Chlorované methany  
CIU – Chlorované uhlovodíky  
CMC – carboxymethyl clukise (karboxymethylcelulóza)  
DCE – dichlorethylen  
DCM – dichlormethan  
DNAPL – Dense non-aquaouse phase liquid

HPV – Hladina podzemní vody

Log K<sub>oc</sub> – Rozdělovací koeficient půdní organický uhlík-voda

Log K<sub>ow</sub> – Rozdělovací koeficient n-oktanol/voda (poměr koncentrací látky v oktanolu a vodě)

nZVI – nano zero valent iron

PCE – perchlorethylen (tetrachlorethylen)

PCM – perchlormethan

TCE – trichlorethylen

TCM – trichlormethan

VC – vinylchloride

## 1. Úvod

Chlorované uhlovodíky jsou halogen deriváty uhlovodíků s atomy chlóru, které částečně nebo úplně nahrazují atomy vodíku v molekule. Vyrábějí se pro průmyslové využití jako čisticí, rozpouštědla případně meziprodukty pro výrobu dalších chemikálií. Během výroby, transportu a užívání těchto látek pak dochází k jejich úniku do životního prostředí. V systému evidence kontaminovaných míst ministerstva životního prostředí je v ČR evidováno celkem 453 lokalit kontaminovaných právě chlorovanými uhlovodíky (Sesm.cz, 2018). Jednou z možností sanace takových lokalit jsou metody in-situ chemických reakcí, které jsou postavené na umístění reakčního činidla do horninového prostředí za účelem chemické degradace organických polutantů, nebo imobilizaci kovů. Mezi tyto metody se řadí i použití nanoželeza, jehož aplikací se zabývá tato diplomová práce.

Oblast nanotechnologií je velice rychle rozvíjející se vědní disciplína zasahující do mnoha vědních a průmyslových oblastí. Jedním z nich je právě využití nanomateriálů v environmentálním inženýrství a sanace kontaminovaných oblastí, kde se tato technologie se prokázala jako efektivní alternativa konvenčních sanačních metod. Metoda zahrnuje aplikaci reaktivních částic pro detoxifikaci a transformaci kontaminace, tyto částice vyvolávají chemickou redukci a katalýzu zájmových polutantů (Karn et al., 2009).

Výhodou in-situ aplikací je právě malá velikost nanočástic, která umožňuje jejich pohyb v horninovém prostředí. Využití nanočástic může pozitivně ovlivnit rychlost a cenu sanace prostředí. Pro tyto účely bylo studováno mnoho materiálů: zeolity, uhlíkové nanotrubičky, oxidy kovů, nanoželezo a další, z nichž právě nanočástice železa jsou momentálně těmi nejpopoužívanějšími v sanaci podzemních vod (Rajan, 2011) a byly použity i na lokalitě Spolchemie, jejíž částí se zabývá tato diplomová práce.

Lokalita Spolchemie byla vybrána jako jedna z lokalit pro aplikaci nanočástic nulamocného železa (nZVI). Nanoželezo bylo aplikováno pro účely sanace chlorovaných uhlovodíků.

### 1.1 Cíl diplomové práce

Název práce byl zadán jako „*In-situ reduktivní dehalogenace*“. Cílem a náplní práce je rešeršní činnost zaměřená na metody sanace vod kontaminovaných průmyslovou činností, spolupráce při realizaci komplexních terénních pilotních zkoušek (terénní měření fyzikálně chemických parametrů, stopovací zkoušky, aplikace sanačních činidel, vzorkování), interpretace výsledků a návrh optimalizace stávajícího sanačního zásahu a zpracování výhledu do dalšího období. Jako autor práce jsem se na odběru vzorků podílel ke konci monitorování v zimě 2016. Ostatní měření byly provedeny vedoucím práce Mgr. Vojtěchem Stejskalem, nebo kvalifikovaným zaměstnanci společnosti Aquatest a.s.

## 2. Vlastnosti chlorovaných uhlovodíků

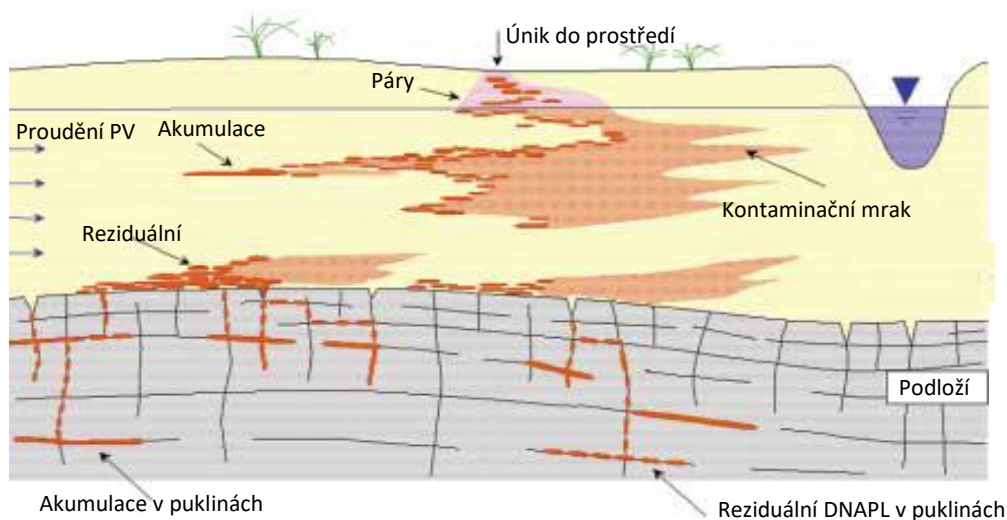
Chlorované uhlovodíky na lokalitě lze rozdělit na chlorované ethyleny, které se na lokalitě vyskytují jako následující sloučeniny:

- perchlorethylen – PCE
- trichlorethylen – TCE
- dichlorethylen – DCE
- vinylchlroid – VCE

a chlorované methany přítomné ve formě:

- tetrachlormethanu – PCM
- trichlormethanu – TCM (chloroform)
- dichlormethanu – DCM

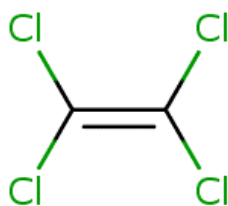
Z hlediska jejich chování v saturovaném prostředí se jedná o látky DNAPL, tedy látky hustší než voda, které tvoří akumulace na bázi kolektoru a na rozhraní málo propustných vrstev. Po penetraci saturované a nesaturované zóny za sebou zanechávají reziduální koncentraci, která tvoří akumulaci par v nesaturované zóně a kontaminační mrak rozpuštěných látek v saturované zóně (obr. 1). DNAPL jsou nesmáčivé látky, které se zdržují uprostřed pórů a během jejich migrace prostředím přednostně vstupují do větších pórů, ze kterých vytlačují přítomnou vodu (Šráček a Zeman, 2004). Kontaminační mrak se obecně pohybuje ve směru proudění podzemní vody, vadózní zónou se páry látek DNAPL šíří primárně difuzí. Jejich šíření je ovlivněno i sorpčními a rozpouštěcími reakcemi, které mohou zadržovat postup kontaminačního mraku (Mendoza and McAlary, 1990).



obr. 1: Distribuce DNAPL v nezpěvném prostředí – převzato a upraveno podle: (Pankov and Cherry 1996).

## 2.1 Perchlorethylen

Perchlorethylen ( $C_2Cl_4$  – obr. 2), systematicky správně tetrachlorethylen (používá se zkratka PCE, aby nedocházelo k záměně za TCE – trichlorethylen), je syntetická organická bezbarvá látka, nehořlavá kapalina s nasládlým ovocným zápachem podobně jako chloroform. Je těkavá, snadno se odpařuje za pokojové teploty. Vyrábí se především jako chemický meziprodukt, dále pak jako rozpouštědlo využívané k čištění kovových materiálů, odmašťování, při zpracování textilií, chladicí kapalina v transformátorech a další. Základní vlastnosti PCE jsou uvedeny v tabulce (Tab. 1), (US EPA, 2012).



obr. 2: Strukturní vzorec PCE (TOXNET 2018a).

Tab. 1: Základní vlastnosti PCE

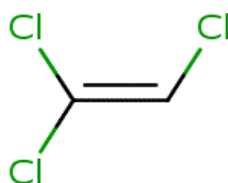
Sumární vzorec	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>
Molekulární hmotnost	165.83 g/mol
Bod tání	-19 °C
Bod varu	121 °C
rozpuštnost ve vodě (25 °C)	150 mg/l
Log Kow	3,4
Log Koc	2,2 - 2,7
Hustota	1,62 g/cm <sup>3</sup>

Perchlorethylen byl detekován v podzemních vodách, vzduchu, půdě, potravinách i v mateřském mléku. Díky vysoké těkavosti a nízké rozpustnosti ve vodě je PCE potencionálním kontaminantem atmosféry. Jeho poločas rozpadu v atmosféře se liší podle sezónních podmínek, avšak je odhadován přibližně na 96 dní (ATSDR, 1997). Vzhledem k vysoké těkavosti a nízké rozpustnosti je PCE kontaminantem především podzemních vod (US EPA, 2012).

Do kontaktu s organismem se pak dostává především inhalací výparů z kontaminovaných vod, nebo jejich přímým požitím, za méně významné je pak považováno vystavení kůže vodě kontaminované PCE (US EPA, 2012). Perchlorethylen je absorbován do krevního oběhu okamžitě po jeho přijetí organismem. Krátkodobé akutní vystavení tetrachlorethylenu při koncentraci ve vzduchu 100–200 ppm způsobuje podráždění kůže, očí a dýchacího traktu. Může způsobit také otok plic, nevolnost, zvracení a průjmy, zánět spojivek (HSDB, 2005). U PCE byla prokázána karcinogenita u zvířat a je tedy velmi pravděpodobné, že je karcinogenní také pro lidi (IARC, 2017). Dlouhodobé vystavení PCE má pak negativní efekt na centrální nervový systém (HSDB, 2005).

## 2.2 Trichlorethylen

Trichlorethylen (C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> - obr. 3) je těkává organická látka používaná primárně jako průmyslové rozpouštědlo. Je to bezbarvá nebo namodralá kapalina s nasládlým zápachem podobnému chloroformu a sladkou a pálivou chutí. Na rozdíl od tetrachlorethylenu je produkován i přirozeně některými mořskými řasami (HSDB, 2017). Nejčastěji se využívá jako odmašťovadlo kovových částic a textilií, přidává se také jako přísada do lepidel, čistidel koberců, odbarvovačů a pepřových sprejů. TCE je rozpustné ve vodě a jako kontaminant se vyskytuje v povrchových a podzemních vodách a ve vzduchu v okolí zdroje kontaminace. Základní vlastnosti TCE jsou v tabulce (Tab. 2), (US EPA, 2007).



obr. 3: Strukturní vzorec TCE (TOXNET 2018b).

Tab. 2: Základní vlastnosti TCE

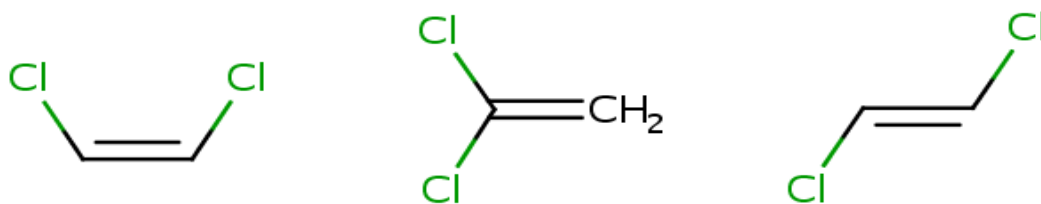
Sumární vzorec	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>
Molekulární hmotnost	131,39 g/mol
Bod tání	-84,7 °C
Bod varu	87,2 °C
rozpustnost ve vodě (25°C)	1,28 mg/l
Log Kow	2,61
Hustota	1,32 g/cm <sup>3</sup>

Trichlorethylen může kontaminovat vnitřní vzduch uvolňováním se z kontaminované vody, nebo během rekonstrukce budov z lepidel, pryskyřic, vinylových podlah, odbarvovačů a dalších stavebních materiálů. Jak podzemní, tak pitná voda mohou být kontaminovány drénováním vod v blízkosti průmyslových oblastí (US EPA, 2007).

Vystavení TCE může mít nepříznivé účinky na centrální nervový systém, imunitní systém a endokrinní (hormonální) systém dospělých jedinců. Mezi známé negativní vlivy TCE patří únava, ospalost, bolesti hlavy, zmatení, rozmazané vidění. Může mít také negativní efekt na funkci jater, ledvin, zažívacího ústrojí a kůže. U těhotných matek může konzumace vody kontaminované TCE zvýšit riziko potratu, poškození centrálního nervového systému, srdeční defekt, rozštěp a nízkou porodní váhu potomka (US EPA, 2011). Světová zdravotnická organizace klasifikuje TCE jako karcinogenní látku stupně 1 – nejvyšší stupeň (IARC, 2014).

### 2.3 Dichlorethylen

Dichlorethylen je těkává organická kapalina bez zápachu. Vyskytuje se na lokalitě jako 1,1-Dichlorethylen a 1,2-Dichlorethylen ve formách cis a trans, které se liší svými vlastnostmi, jejich strukturní vzorce jsou na obrázku níže (obr. 4), jejich základní vlastnosti jsou pak v tabulce (Tab. 3). DCE se využívá jako rozpouštědlo pro vosky a pryskyřice, jako chladicí kapalina při výrobě farmaceutik a umělých perel, dále při extrakci tuků z ryb a masa (US EPA, 2010).



obr. 4: Strukturní vzorce 1,1 a (cis, trans)-1,2 DCE (TOXNET 2018c,d).

Tab. 3: Základní vlastnosti DCE

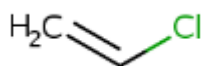
	cis-izomer	trans-izomer	mix
Sumární vzorec	$C_2H_2Cl_2$		
Molekulární hmotnost	96.95 g/mol		
Bod tání	-80 °C	-49.8 °C	-50 °C
Bod varu	60.1 °C	48.7 °C	cca 55 °C
zápach	éterický, jemně štiplavý, nasládlý, příjemný		
rozpustnost ve vodě (25°C)	6.41 g/L	4.52 g/L	3.5 g/L
Log Kow	1,86	2,06	2,00
Log Koc	1,69	1,56	-
Hustota	1,21 g/cm <sup>3</sup>		

Většina DCE se v kontaktu s atmosférou rychle odpařuje. Jeho poločas rozpadu v atmosféře je přibližně 5–12 dní. Poločas rozpadu 1,2-dichlorethylenu v podzemních vodách se pohybuje v rozmezí 13-48 týdnů. Problémem může být rozpad dichlorethylenu na toxičtější vinylchlorid (ATSDR, 1996).

Z hlediska vystavení organismu připadá v úvahu především vdechování 1,2-DCE v oblastech odpařování dichlorethylenu do atmosféry, požití kontaminované vody a jídla, nebo přímý kontakt pokožky s chemikálií. Při vdechování vyšších koncentrací se může dostavit nevolnost, ospalost a únava. Kontinuální inhalace DCE zvířaty způsobuje poškození plic a jater, toto poškození se zvětšuje s délkou inhalace. Zvířata, která vdechovala velké dávky 1,2-DCE měla poškozená srdce. Při orálním požití způsobuje 1,2-DCE smrt v případě vysokých dávek, nižší dávky mají negativní efekt na tvorbu červených krvinek a játra. Dlouhodobé působení 1,2-DCE na lidský organismus není známo, všechny studie byly prováděny pouze na zvířatech (ATSDR, 1996).

## 2.4 Vinylchlorid

Vinylchlorid  $C_2H_3Cl$  je bezbarvý hořlavý organický plyn s nasládlým zápachem. Chemicky se jedná o  $H_2C=CHCl$  (obr. 5). Využívá se v průmyslu při výrobě PVC (polyvinyl chlorid). Patří mezi dvacet celosvětově nejvíce vyráběných chemikálií. Základní vlastnosti jsou v tabulce níže (Tab. 4), (US EPA, 2000).



obr. 5: Strukturní vzorec VC (TOXNET 2018e).

Tab. 4: Základní vlastnosti VC

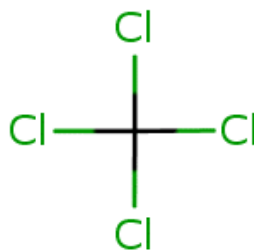
Sumární vzorec	$C_2H_3Cl_1$
Molekulární hmotnost	65,5 g/mol
Bod tání	-153,8 °C
Bod varu	-13,4 °C
rozpustnost ve vodě (25 °C)	2,763 mg/l
Log Kow	1,36
Hustota	0,913 g/cm <sup>3</sup>

Kapalný vinylchlorid se při kontaktu s atmosférou rychle odpařuje a rozpadá se během několika dní, jeho poločas rozpadu je přibližně 1–4 dny. Do obydlí a uzavřených budov se může vinylchlorid dostat přes půdu a základy stavby, vytékáním z kontaminované podzemní vody, případně uvolněním z kontaminované pitné vody. Do podzemních vod se dostává únikem z továren, kde dochází k jeho výrobě a zpracování, nebo ze skládek jako degradační produkt rozpadu plastů (US EPA, 2007). V podzemních vodách se vyskytuje především jako produkt rozpadu ostatních CIU, viz kapitola 2.8.

Studie na zvířatech a lidech dlouhodobě pracujících s vinylchloridem ukazují, že chronické vystavení VC může způsobovat angiosarkom jater, rakovinu jater, mozku a plic. Další studie na zvířatech ukázaly, že vystavení VC v brzkém věku, zvyšuje riziko rakoviny v pozdějším věku. Vinylchlorid je také genotoxický pro dospělé jedince (US EPA, 2007). (IARC, 2012) klasifikuje VC jako karcinogenní látku první skupiny (nejvyšší stupeň).

## 2.5 Tetrachlormethan

Tetrachlormethan ( $\text{CCl}_4$  -obr. 6) je čirá bezbarvá nehořlavá a ve vodě nerozpustná kapalina s charakteristickým nasládlým etherovým zápachem. Vzniká především jako meziprodukt při výrobě ostatních chemikálií nebo pro užití jako průmyslové rozpouštědlo, chladicí kapalina a dříve jako pesticid. Základní vlastnosti jsou uvedeny v tabulce níže (Tab. 5), (PubChem, 2018).



obr. 6: Strukturní vzorec PCM (TOXNET 2018f).

Tab. 5: Základní vlastnosti PCM

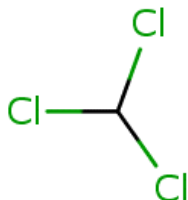
Sumární vzorec	$\text{CCl}_4$
Molekulární hmotnost	153.811 g/mol
Bod tání	-23 °C
Bod varu	76.8 °C
rozpustnost ve vodě (25 °C)	<1 mg/ml
Log Kow	2,83
Hustota	1,59 g/cm <sup>3</sup>

Akutní inhalace a ústní použití tetrachlormethanu způsobuje poškození jater a ledvin. Byl pozorován negativní vliv na centrální nervový systém. Mezi symptomy akutního požití náleží bolesti hlavy, slabost, letargie, nevolnost a zvracení. Mezi důsledky požití patří také plicní otok, který je ovšem způsoben pravděpodobně poškozením ledvin, nikoliv přímo účinkem tetrachlormethanu v plicích. Při přímém kontaktu pak způsobuje podráždění kůže a očí. Z hlediska karcinogenity spadá do skupiny 2B (podezřelý karcinogen pro člověka), (US EPA, 2016).



## 2.6 Trichlormethan (Chloroform)

Trichlormethan (obr. 7) neboli chloroform je bezbarvá těkavá látka s vyznačujícím se zápachem. Je nehořlavý a rozpustitelný ve vodě a snadno mísitelný s ostatními organickými rozpouštědly. Fyzikálně-chemické vlastnosti jsou uvedeny v tabulce níže (Tab. 6). Chloroform se využívá především jako rozpouštědlo, vyrábí se taky pro výrobu chlordifluormethanu, který se využívá především jako chladivo. V minulosti se využíval také jako anestetikum (EPA, 2000).



obr. 7: Strukturní vzorec chloroformu (TOXNET 2018g).

Tab. 6: Základní vlastnosti PCM

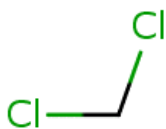
Sumární vzorec	CHCl <sub>3</sub>
Molekulární hmotnost	119.38
Bod tání	-63.5 °C
Bod varu	61.2 °C
rozpustnost ve vodě (25 °C)	7.95 g/l
Log Kow	1.97
Hustota g/cm <sup>3</sup>	1.483

Mezi akutní efekty inhalace vysokých koncentrací chloroformu má negativní dopad na centrální nervový systém. Při koncentracích nad 40 000 ppm může způsobovat smrt. Při koncentracích 1 500 – 30 000 ppm působí jako anestetikum. Při koncentracích pod 1 500 ppm způsobuje únavu, malátnost, bolesti hlavy. Při užití jako anestetika u lidí byly sledovány negativní vlivy na respirační systém, srdce, zažívací systém, játra a ledviny. Při orálním požití může způsobovat akutní zástavu srdce již při dávce 10 ml (14,8 g).

Chronické vystavení inhalaci chloroformu může mít negativní efekt na játra, kdy se projeví ve formě žloutenky, a centrální nervový systém. Chronické orální požití má negativní efekt na krev, játra a ledviny (EPA, 2000).

## 2.7 Dichlormethan

Je to bezbarvá těkavá látka s etherovým zápachem. Vlastnosti dichlormethanu jsou uvedeny v tabulce (Tab. 7). Dichlormethan (obr. 8) se využíval jako odbarvovač, hnací plyn, při výrobě farmaceutik, v elektronice a jako čisticí kovů. Může být využit také při dekoфеinizaci kávy a čaje. V půdním prostředí je vysoce mobilní a může tedy snadno kontaminovat podzemní vody (US EPA, 2011).



obr. 8: Strukturní vzorec dichlormethanu (TOXNET 2018h).

Tab. 7: Základní vlastnosti DCM

Sumární vzorec	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Molekulární hmotnost	84.93
Bod tání	-95,1 °C
Bod varu	40 °C
rozpuštnost ve vodě (25 °C)	1,3*10 <sup>4</sup> mg/l
Log Kow	1,25
Hustota g/cm <sup>3</sup>	1,33 g/cm <sup>3</sup>

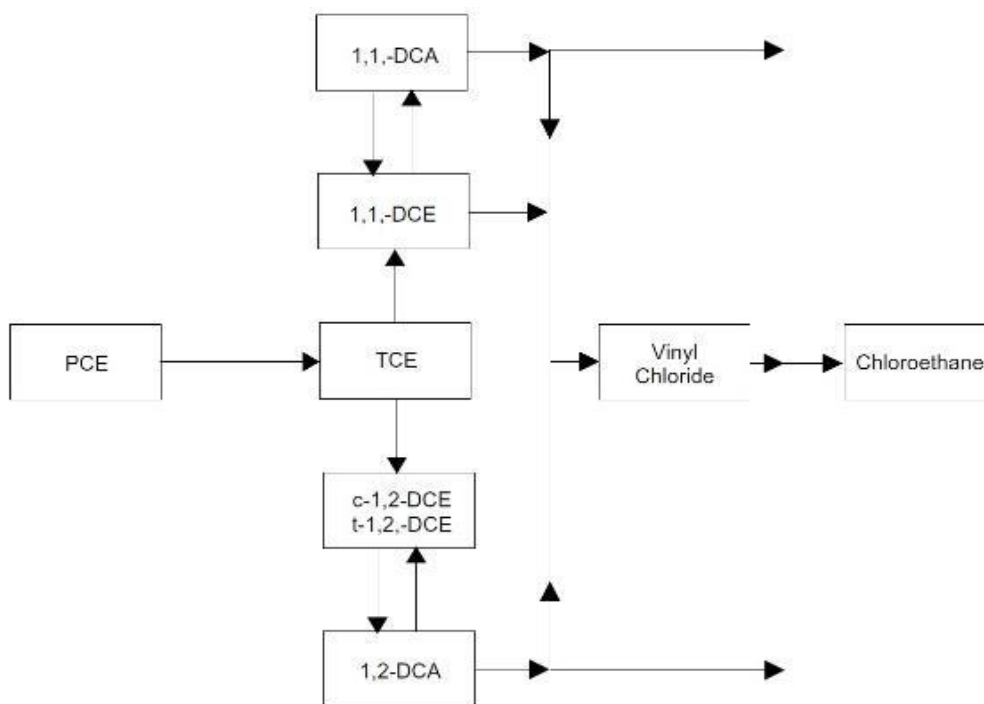
## 2.8 Procesy redukce chlorovaných uhlovodíků

Při sanaci chlorovaných uhlovodíků dochází postupně k jejich redukci z více chlorovaných na méně chlorované. Reduktivní dehalogenace je závislá na redoxním potenciálu dárce a příjemce elektronu. Aby k reakci došlo  $E_H$  příjemce elektronu musí být vyšší než  $E_H$  dárce (J. L. Sims et. al., 1991).

Rozpadová cesta z PCE a TCE (obr. 9) může být popsána následovně (Dragun, 1988):

- 1) TCE podstoupí reduktivní dehalogenaci tj. nahrazení jednoho atomu chlóru za atom vodíku. Mohou být zformovány tři různé produkty rozpadu: 1,1 dichlorethylen, cis-1,2. dichlorethylene a trans-1,2-dichlorethylen
- 2) 1,1-DCE může být redukován na vinylchlorid, nebo za redukce dvojné vazby na 1,1-dichloerethan (1,1-DCA).
- 3) Cis a trans DCE molekuly mohou být dehalogenovány na vinylchlorid, nebo za redukce dvojné vazby na 1,2-dichlorethan (1,2-DCA).
- 4) 1,1-DCA a 1,2-DCA mohou být redukovány na vinylchlorid nebo na chlorethan.

Degradace PCE přes TCE tak může vést ke vzniku 7 různých chlorovaných sloučenin.



obr. 9: Transformační cesty pro CIE v půdním systému – upraveno podle (Dragun 1988)

## 2.9 Sanační metody CIU

Pro účely sanace CIU a látek DNAPL obecně bylo vyvinuto několik metod ať už zaměřujících se pouze na sanaci zdrojové kontaminace, nebo i kontaminačního mraku (Environment agency, 2003):

- Pump-and-treat
- Propustné reaktivní bariéry
- Fyzikální bariéry
- Podporovaná biodegradace
- Termální metody
- Chemická mobilizace kontaminace
- Odtěžení
- Chemická oxidace a redukce
- Odsávání (volatilizace)
- Air sparging

Tato práce se zabývá chemickou redukcí pomocí nulamocného nanoželeza, z výše uvedených technologií je na lokalitě také využito propustné reaktivní bariéry.

### 2.9.1 In-situ chemická redukce

In-situ chemická redukce je postavena na principu umístění redukčního činidla nebo materiálu poskytující redukční podmínky do podzemí pro účely degradace organických polutantů, imobilizaci kovů jako je Cr pomocí absorpce nebo srážení a degradaci oxy-anionů jako jsou dusičnany. Redukční činidlo figuruje jako donor elektronů potřebných k redukci akceptoru (CIU). In-situ chemická redukce probíhá jak abiotickou tak biotickou cestou (Tratnyek, 2014).

### 2.9.2 propustné reaktivní bariéry

Propustné reaktivní bariéry (PRB) jsou definovány jako zóny vytvořené z reaktivních materiálů, navrženy k zachycení a transformaci kontaminantů, které protékají bariérou, do ekologicky přijatelných forem (US EPA, 1989). Výhodou reaktivních bariér je in-situ degradace kontaminace bez nutnosti provádět další opatření, nevyžadují kontinuální přísun energie, pouze občasnou výměnu reakčního média, jehož kapacita je časem vyčerpána (Thiruvengkatahari et al., 2008).

## 3. Teorie sanační metody nulamocným nanoželezem

Užití elementárního (nulamocného) železa pro environmentální aplikace bylo prvně popsáno v literatuře v roce 1972 (Sweeny & Fischer, 1972). Použití částic elementárního nanoželeza (nZVI) pro in-situ redukci kontaminantů je příkladem reduktivních abiotických sanačních metod (Černík et. al., 2010). Jemné nulamocné materiály se dají rozdělit do podkategorií na základě velikosti jejich částic, povrchové modifikace a nosného média. Předpona nano označuje částice o velikosti 1-1000 nm. V některých případech mohou být nezáměrně přítomny 1-2  $\mu\text{m}$  částice, podíl nZVI většinou představuje 80-90 % hmotnosti, průměrný povrch nanočástic aplikovaných na lokalitě je přibližně 20-25  $\text{m}^2/\text{g}$  (Nanoiron.cz, 2018). Částice mikroželeza (mZVI) přesahují velikost 1  $\mu\text{m}$ , směs mZVI obvykle obsahuje částice o velikosti 12–35  $\mu\text{m}$ , železné špony pak dosahují velikost 1-2 mm. Částice nZVI mají největší specifický povrch, a tudíž jsou nejreaktivnější, tj. nejrychleji redukují halogenovaný kontaminant. Nevýhodou velkého specifického povrchu je tendence rozpouštění železa

do podzemní vody a následné srážení agregátů, to může být problémem především u propustných reaktivních bariér, kde může docházet k jejich ucpávání. Pro reaktivní bariéry, kde je zapotřebí kontinuální pomalý průtok, se jeví nZVI nevhodné také z důvodu jeho vysoké reaktivity. Naopak výhodou malé velikosti částic je jejich mobilita v prostředí a snadná injektáž (Selvaraj et al., 2016). Efektivita nZVI metody závisí také na schopnosti dopravit nanočástice do horninového prostředí a zajistit jejich kontakt s kontaminantem. Schopnost migrace částic ovlivňuje jejich velikostní distribuce a jejich stabilita v čase. Díky vysoké reaktivitě mají částice vysokou tendenci k agregaci a ulpívání na materiálu, jehož póry mají procházet a dochází tak ke ztrátě jejich schopnosti migrovat v proudu podzemní vody. Tomuto shlukování se dá zamezit modifikací povrchu nanočástic pomocí chemických látek (viz kapitola 3.4), (Černík et al., 2010).

### 3.1 Metody přípravy nanočástic

Metoda přípravy nanoželeza je determinující faktor jeho velikosti a tvaru. Metody přípravy nZVI lze v základě rozdělit na fyzikální a chemické (Li et al., 2006). Fyzikální metody se dají dále rozdělit na:

- Kondenzace v inertním plynu – vaporizace pevného materiálu a jeho opětovná kontrolovaná kondenzace,
- těkavá plastická deformace – deformace pevného materiálu za nízkých teplot a vysokých tlaků na zrna < 100 nm,
- vysokoenergetické mletí kulovým mlýnem - mletí práškového materiálu v kulovém mlýnu,
- zpevňování dávkami ultrazvuku – generace dislokací v zrnech uzavřených v zařízení generující vysokofrekvenční ultrazvukové signály (až 20 KHz).

Chemické metody lze v základě rozdělit na (Li et al., 2006 in Černík et al., 2010):

- Redukce v plynné fázi – redukce nanočástic goethitu nebo hematitu vodíkem při vysoké teplotě,
- odstranění ligandů z organokovových sloučenin – redukce či odstranění ligandů z nulamocných organokovových sloučenin,
- elektrochemická metoda – redukce iontů kovů a následná agregace částic okolo kovových jader,
- výroba v prostředí reverzních micel – příprava v mikroemulzní za účelem snížení povrchového napětí a stabilizace nanočástic (Shixiong Yi et al., 2017),
- chemické spolusrážení – kontrolované chemické srážení,
- pulzní elektrodpozice – příprava nanočástic pomocí elektrolytických pulzů,
- sprejování tekutým plamenem – rozstříkávání taveniny prvku do plamene,
- redukce v kapalně fázi – příprava koloidních látek pomocí redukčních činidel.

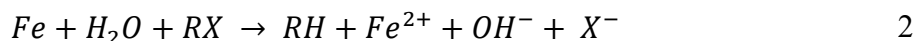
Částice NANOFER společnosti Nanoiron s.r.o. aplikované na lokalitě jsou připravovány suchou redukční cestou z oxidu železitého nebo ferrihydritu (Filip J., 2007).

### 3.2 Redukce pomocí nZVI

Princip redukce pomocí nZVI spočívá v oxidaci nulamocného železa, kde železo funguje jako donor elektronů rovnice (1), (Liu Y. et al. 2005):

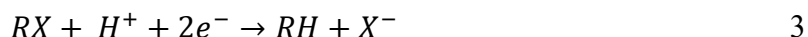


Elementární železo v reakci vystupuje jako donor elektronů nutných k redukci kontaminantů a oxiduje se na ionty  $Fe^{2+}$ . Chlorované uhlovodíky pak fungují jako příjemce volných elektronů (Y. Liu et al., 2005). Mechanismus redukce chlorovaných uhlovodíků popisuje rovnice (2), (Černík M., 2010):

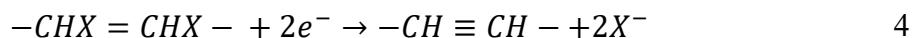


Kde R představuje uhlovodíkový zbytek a X halogen. Z hlediska mechanismu výše uvedených reakcí se předpokládají 2 možné reakční cesty – sekvenční hydrogenolýza a  $\beta$ -eliminace popsané níže (Janda et al., 2004; Liu et al. 2005 in Černík et al. 2010):

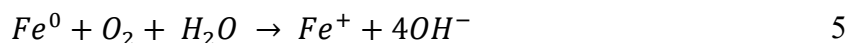
Při sekvenční hydrogenolýze jsou vazby C-X v halogenových uhlovodících při dostatečně silných redukčních podmínkách nahrazovány vazbami C-H za vzniku  $X^-$  a příslušného uhlovodíku. Obtížnost hydrogenolýzy závisí na typu uhlovodíku a zvyšuje se od alifatických k aromatickým uhlovodíkům. Hydrogenolýza je ovlivněna přítomností a polohou substituentů.



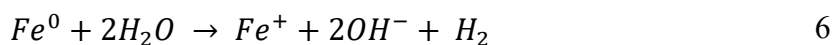
Při reduktivní  $\beta$ -eliminaci halogenovaných organických látek dochází k vytvoření násobné vazby mezi atomy uhlíku a k odstranění atomů halogenů z molekuly rozpouštědla ve formě halogenidů. Je tedy zapotřebí, aby byly atomy halogenu přítomny na dvou sousedních atomech uhlíku. Reakci lze pak popsat rovnicí (5):



Železné nanočástice plní kromě funkce redukčního činidla také funkci katalyzátoru. Důležitý je dostatečný měrný povrch nanočástic vyplývající z jejich nanorozměrů, protože při reakci má význam pouze přítomnost aktivní složky na povrchu. Aktivita katalyzátoru je kvantifikována hodnotou rychlostních konstant kinetické rovnice použité k popisu daného systému. V případě podzemní vody s rozpuštěným kyslíkem dochází k oxidaci železa podle rovnice (5):



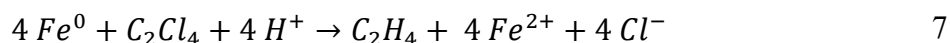
Díky mimořádně velkému měrnému povrchu nanoželeza je reakce rychlá a v jejím důsledku dojde k razantnímu poklesu koncentrace rozpuštěného kyslíku a následnému poklesu oxidačně redukčního potenciálu (Černík et al., 2010). Železo koroduje a může se vysrážet ve formě goethitu ( $FeOOH$ ), magnetitu ( $Fe_3O_4$ ) nebo přímo jako hydroxid železitý  $Fe(OH)_3$ . V případě anaerobní koroze voda reaguje se železem procesem (rovnice 6) nazývaným koroze s vodíkovou depolarizací:



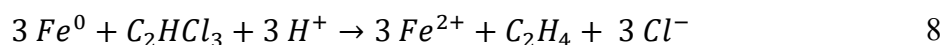
Anaerobní reakce je pomalejší, nedochází tedy k tak intenzivnímu úbytku železa jako u aerobní reakce. Vodík vznikající při anaerobní reakci může podpořit růst anaerobních mikroorganismů, které dehalogenují TCE. Důsledkem koroze železa dochází ke zvýšení koncentrace  $\text{OH}^-$  v systému a tím i růstu pH.

Reakce pro jednotlivé polutanty:

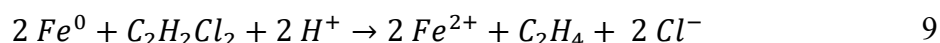
Perchlorethylen PCE (Li et al., 2006):



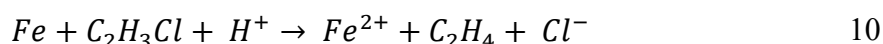
Pro redukci TCE (Trichlorethylen) je zapotřebí šesti elektronů, rovnice (8) tedy bude vypadat následovně (Černík, 2010):



Pro cis-1,2-DCE (Dichlorethylen)



Pro VCE (vinylchlorid)



Reálně dochází k postupné redukci polutantů z více halogenovaných na méně halogenované (viz kapitola 2.2), je tedy třeba zaměřit se na sanaci všech produktů.

### 3.3 Povrchové modifikace nZVI

Nanoželezo je extrémně reaktivní a při styku s kyslíkem prudce oxiduje, z toho důvodu je třeba materiál skladovat ve vhodných podmínkách, aby nedocházelo k jeho degradaci a zpracovat ho co nejdříve (Nanoiron.cz, 2018). Pro zvýšení efektivity nZVI v horninovém prostředí, je třeba zamezit agregaci částic a jejich případné oxidaci ještě před aplikací. K tomu je třeba vytvořit stabilní disperzi nanoželeza ve vodném roztoku. Nanočástice jsou pak dobře transportovány póry až do místa kontaminace. Existuje několik různých metod povrchové stabilizace (Černík M., 2010).

#### Elektrostatické stabilizace

- Elektrostatické stabilizace se dosahuje rozpuštěním iontových sloučenin ve vodné suspenzi nanoželeza a tím vytvořením elektrické dvojvrstvy na povrchu nanočástic, což vyvolá elektrostatickou repulzi mezi částicemi, která zabraňuje agregaci částic.

#### Stérická stabilizace

- Využívá pro zabránění agregaci makromolekuly (polymery, blokované kopolymery, dendrimery nebo oligomery), které kolem nanočástic vytvoří ochrannou vrstvu. V porovnání s elektrostatickou stabilizací, která je většinou používána ve vodném prostředí, může být sférická stabilizace použita v organické i vodné fázi.

### Elektrosterická stabilizace

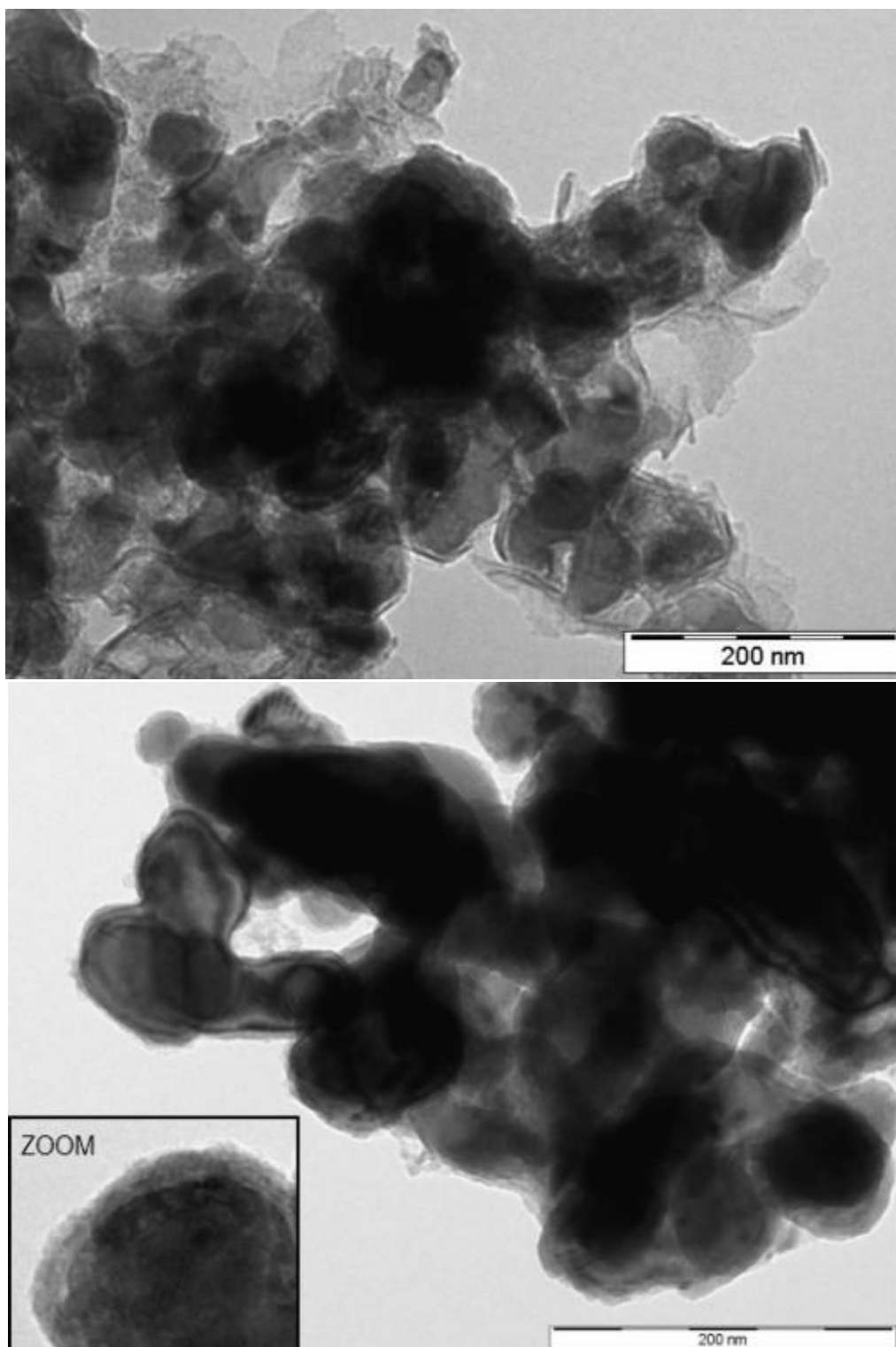
- Jedná se o kombinaci sterické a elektrostatické stabilizace pomocí iontových detergentů nebo organokovů. Tyto sloučeniny mají polární funkční skupinu umožňující generovat elektrickou dvojvrstvu a zároveň hydrofilní řetězec poskytující sterickou repulzi.

#### 3.4.1 Povrchová modifikace NANOFER STAR

Částice NANOFER STAR (obr. 10) jsou jedním ze dvou produktů použitých na lokalitě, stabilizovány tenkou anorganickou povrchovou vrstvou, která chrání železo před oxidací vzdušným kyslíkem, a modifikovány vrstvou karboxymethylcelulózy (CMC), která zajišťuje lepší mobilitu nZVI v prostředí (Nanoiron.cz, 2018), CMC poskytuje částicím elektrosterickou stabilizaci, která potlačuje magnetické a Van der Waalsovi síly mezi částicemi (Phenrat, T. et al., 2009).

#### 3.4.2 Povrchová modifikace NANOFER 25S

Druhým z aplikovaných produktů jsou částice NANOFER 25S (obr. 10). NANOFER 25S je modifikováno kombinací bio-degradovatelné organické vrstvy a anorganické stabilizace. Produkt se pak vyznačuje nižší mírou aglomerace a lepšími migračními a sedimentačními vlastnostmi (Nanoiron, 2018).



obr. 10: částice NANOfer STAR (dole) v transmisním elektronovém mikroskopu a NANOfer 25S (nahore), (Nanoiron.cz 2018).

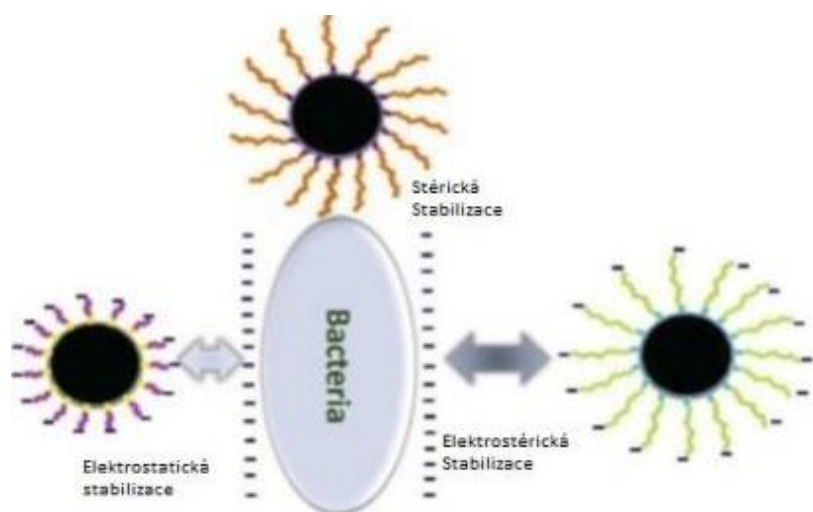


### 3.4 Potencionální rizika a vliv nZVI na prostředí

Nanomateriály mají vzhledem ke svému velkému specifickému povrchu jiné vlastnosti než jejich chemické makroskopické ekvivalenty, proto je třeba k nim při jejich užívání přistupovat individuálně. Nakládání s nanomateriály se zabývá nařízením č. 1907/REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of Chemicals), přesněji jeho dodatek „Nanomaterials in REACH“ z prosince roku 2008, kterým by se měla řídit také česká legislativa.

#### 3.4.1 Vztah nanoželeza k mikroorganismům

Aplikované částice nZVI jsou zhruba stejného rozměru jako buněčné organely a větší bílkoviny, a proto může docházet k jejich vzájemné reakci. Zda-li k reakci dojde, záleží především na vlastnostech konkrétní částice a okolního prostředí. Povrchově aktivní částice se může za příznivých podmínek adsorbovat na buňky mikroorganismů, případně vstupovat přímo do buňky a ovlivnit tak její pohyblivost zvýšením hmotnosti a narušit základní výměnu živin, plynů a odpadních látek (Auffan et al. 2008, Lee et al., 2008; Xiu et al., 2009 in Černík 2010). Vliv na interakci s mikroorganismy se liší také podle povrchové stabilizace nZVI. Elektrostérická stabilizace může výrazně snížit fyzikální interakci mezi nZVI a buněčnou stěnou bakterie (obr. 11) a tím snížit potencionální toxicitu částice (Dong et al., 2016; Li et al., 2010).



obr. 11: Kontakt bakterie s nZVI s různými povrchovými stabilizacemi upraveno podle: (Yankai Xie et al., 2016)

Vyjma toxicity byl registrován případ stimulace růstu bakterií skupiny  $\alpha$ -Proteobakterie a grampozitivních bakterií (Fajardo C. et al., 2012). Důvodu stimulace růstu nejsou plně vysvětleny, avšak pravděpodobně souvisí s produkcí  $H_2$  během koroze železa, který může být bakteriemi využit jako zdroj elektronu pro respiraci (Yankai et al., 2016).

Přímému vstupu částice do buňky brání buněčná stěna, kterou má většina prokaryotních i eukaryotních mikroorganismů. Buněčná stěna obsahuje póry velké 5–20 nm, které umožňují průchod malých molekul (Černík, 2010).

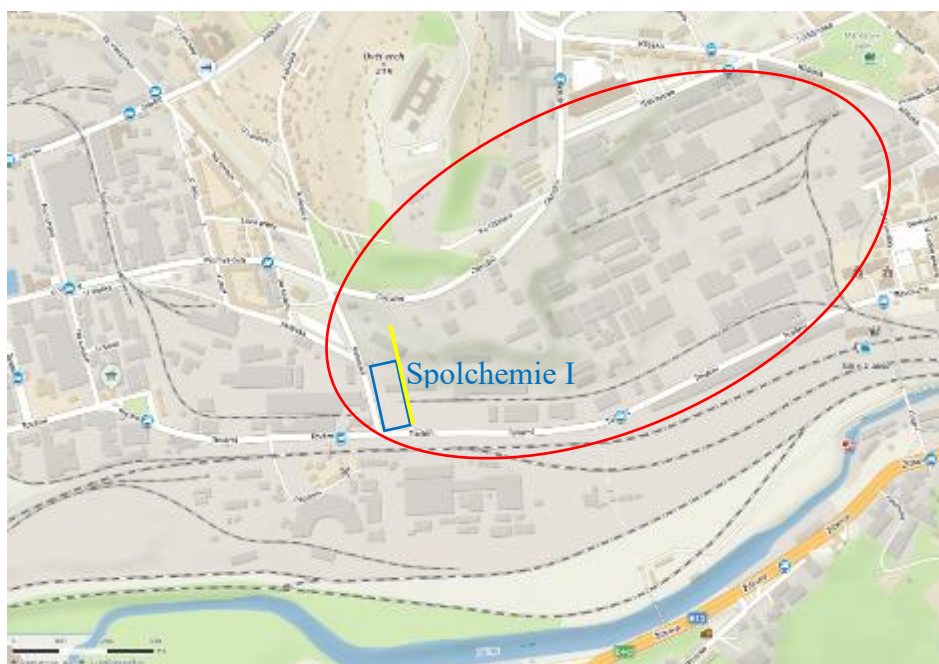
Železo patří k základním mikroživinám všech organismů jako součást enzymů cytochromů, hemoglobinu a myoglobinu. Železo se v přirozených biotopech vyskytuje v různých formách, ne vždy zcela dostupných pro využití mikroorganismy, které si proto vyvinuly vlastní strategie pro jeho získávání i v případě jeho nedostatku (Kosman, 2002 in Černík, 2010). Dojde-li k náhlému zvýšení koncentrací železa v prostředí, kde je ho za normálních podmínek nedostatek, mohou ho zmnožené membránové přenašeče napumpovat do buněk nadbytečné množství. Tyto zvýšené koncentrace mohou způsobit změny v morfologii buňky a buněčných membrán (Szivák et al., 2009).

### 3.4.2 Vztah nanoželeza k fyzikálně-chemickým vlastnostem prostředí

Nanoželezo výrazně ovlivňuje oxidačně-redukční potenciál a pH vodního prostředí v závislosti na množství kyslíku, teplotě, složení okolního materiálu apod. Vlivem snížení oxidačně-redukčního potenciálu se mohou protony začít redukovat na molekulární vodík a tím výrazně ovlivnit pH. Při nižším pH a anoxických podmínkách bude ve vodě převažovat volný kation  $\text{Fe}^{2+}$  přímo dostupný pro mikroorganismy. V aerobních podmínkách převažuje nerozpustné trojmocné železo. Elementární železo může redukovat dusičnany až na plynný dusík, případně na amoniak či amonný kation, který může být klíčovým zdrojem dusíku pro některé mikroorganismy. Vápník a hořčík mohou být v redukčním prostředí vysráženy jako uhličitany, čímž se sníží jejich dostupnost pro organismy. Oxidy železa, které se uvolňují z nanočástic elementárního železa, mohou při nižším pH reagovat s fosforečnany nebo dusičnany a znepřístupnit je tak pro využití při buněčném metabolismu (Černík, 2010).

## 4. Lokality Spolchemie

Spolchemie je jedním z předních výrobců umělých pryskyřic v Evropě, areál se nachází v centru Ústí nad Labem na rozloze přibližně 52 ha (1000 x 500 m). Závod je po celé délce ohraničen zdí. Severním směrem se nachází zahrádkářská osada, učiliště a areál UJEP, jižně od areálu je železniční nádraží Ústí nad Labem a dále pak řeka Bílina. Severovýchodním a východním směrem je městská zástavba včetně ČOI, Krajské hygienické stanice a zdravotního ústavu. Na západ a severozápad od areálu jsou skladové a prodejní areály a prostory bývalých společností SEVEROČESKÁ ARMATURKA, a.s. a Chemopharma, na které navazuje průmyslová zóna Předlice. Výroba tetrachlorethenových a perchlormethanových pryskyřic a freonů začala v polovině 20. století. Produkce, zpracování, skladování a distribuce těchto látek vedla k široké kontaminaci chlorovanými etheny a methany, které se následně rozšířily dále od původních zdrojových oblastí. Hlavní studovaná oblast, nazvána „Spolchemie I“ (obr. 12) je přibližně 10 x 20 m velká a nachází se v jihozápadní části továrny.



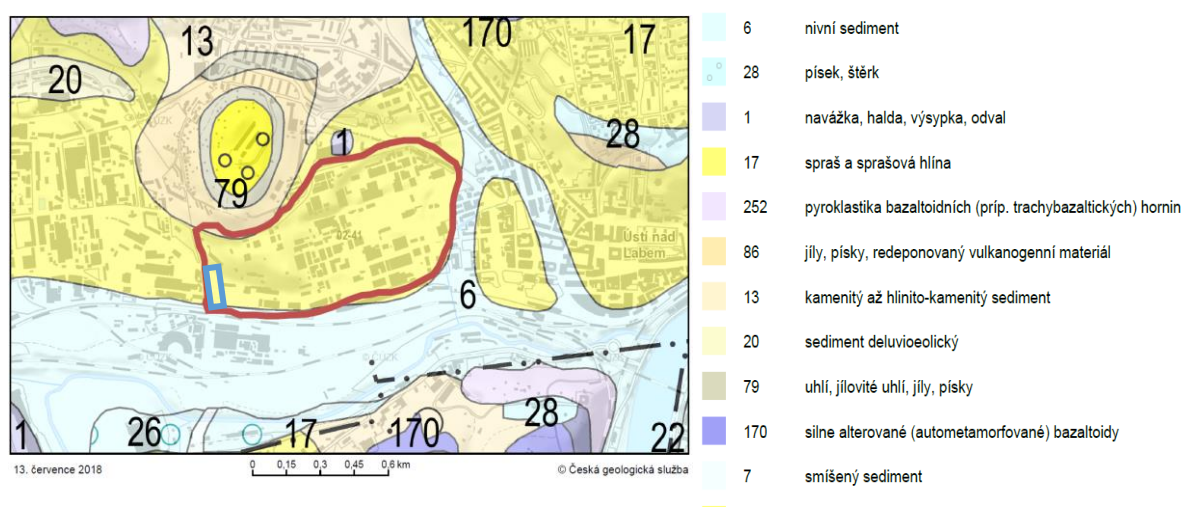
obr. 12: Areál Spolechmie v Ústí nad Labem – červeně, Lokality Spolechmie I – modře, PRB – žlutě (Mapy.cz, 2018).

#### 4.1 Geologie oblasti

Zájmová oblast (obr. 13) je součástí Českého masivu a spadá do území Mostecké terciární pánve, jejíž hranici tvoří sedimenty české křídové pánve a vulkanické terciární horniny. Z české křídové pánve se jedná především o merbolitické souvrství svrchního santonu složené z pískovců arkózovitých, jílovitých až křemenných s vložkami a závalky jílovců a prachovců (Česká geologická služba, 2018). Hlouběji mohou být přítomny vápenité jílovce a slínovce jizerského souvrství středního turonu ležícími nad písčitými biospartiovými vápenci a křemennými pískovci bělohorského souvrství spodního turonu (Český geologický ústav, 1994). Z terciálních vulkanitů jsou přítomny především trachyty a sodalitické trachyty středohorského komplexu (svrchní eocén – spodní miocén), silně alterované bazaltoidy svrchního eocénu až spodního miocénu a pyroklastika bazaltoidních případně trachybazaltických hornin (Česká geologická služba, 2018).

Terciální sedimenty spadají do mosteckého souvrství miocenního stáří a na lokalitě jsou přítomny především na sever od areálu, kde vystupují jako Ovčí vrch. Jedná se o nezpevněné sedimenty stratigraficky rozdělené na spodní souvrství, které má písčito-jílovitý vývoj s redepozicemi vulkanoklastik. Střední souvrství je tvořeno uhlím až jílovitým uhlím, jíly a písky (Česká geologická služba, 2018). Na rozhraní spodní a střední části jsou přítomny křemence a tufity (Český geologický ústav, 1994). Svrchní část má bezuhelný vývoj tvořený sedimenty jílu, písků a písčitých jílu. Na mosteckém souvrství leží terasa Ohře s nezpevněnými aluviálními písčitými štěrky spodního pliocénu (Česká geologická služba, 2018).

Nadloží terciálu je v areálu chemičky tvořeno především nezpevněnými pleistocenními písky a štěrky, na kterých leží svrchně-pleistocenní spraš, sprašové hlíny a hlíny (Česká geologická služba, 2018). Štěrky dosahují mocnosti 6 m, spraše a sprašové hlíny 4-6 m a hlíny 1 m (Vrtné práce, Pitrák a Procházka, 2014). Antropogenní navážka je pak tvořena písčitými hlínami se stavebním odpadem, cihlami, škvárou či kameny nebo úlomky betonu o mocnosti přibližně 1 m (Stejskal a Patka, 2015). V okolí řeky Bíliny se nachází nezpevněné holocenní nivní sedimenty z hlíny, písků a štěrků (Česká geologická služba, 2018).



obr. 13: Geologie v areálu Spolchemie – červeně, Spolchemie I modře, (Česká geologická služba, 2018)

## 4.2 Hydrogeologie a hydrologie oblasti

### Hydrogeologie

V kvartérních štěrcích a píscích terasových náplavů řeky Bíliny a Klíšského potoka se vytváří zvoď s volnou až mírně napjatou hladinou podzemní vody. Podzemní voda je v přímém hydraulickém kontaktu s vodou v povrchových vodotečích. Tato vrstva je zvodnělá v celém rozsahu a je hlavním kolektorem lokality s koeficientem filtrace střední a vyšší o hodnotách  $6 \cdot 10^{-5}$  a  $2 \cdot 10^{-4}$  m/s. Právě v tomto kolektoru se nachází sanovaná kontaminace, na jeho podloží, přibližně v 11 m hloubce, se nachází terciérní jíly (obr. 13, vrtné práce příloha I). Severní část závodu a prostor jižního okraje Ovčího vrchu (výroby EPITRA), jsou tvořeny málo propustnými až nepropustnými sprašemi, sprašovými hlínami a terciérními jílovitými horninami, jsou charakteristické koeficienty filtrace v řádu  $10^{-7}$  m/s a menší (Stejskal a Patka, 2015).

Podzemní voda proudí ve směru k jihu až jihovýchodu. Proudění podzemní vody je ovlivněno základy budov, podzemními inženýrskými sítěmi apod. Vzhledem k zakrytí povrchu a relativní nepropustnosti nadloží terasových sedimentů je dotace kolektoru infiltrací srážkovou vodou značně omezena. Nad terasou se v přeplavených jílovitých kvartérních sedimentech vytváří v písčitých polohách a v různých hloubkových úrovních dílčí zvodně, jejichž vzájemná komunikace není dosud prokázána. K dotaci také zřejmě dochází na okraji areálu, případně při vyšších stavech ve vodotečích i zpětným prouděním (Stejskal a Patka, 2015).

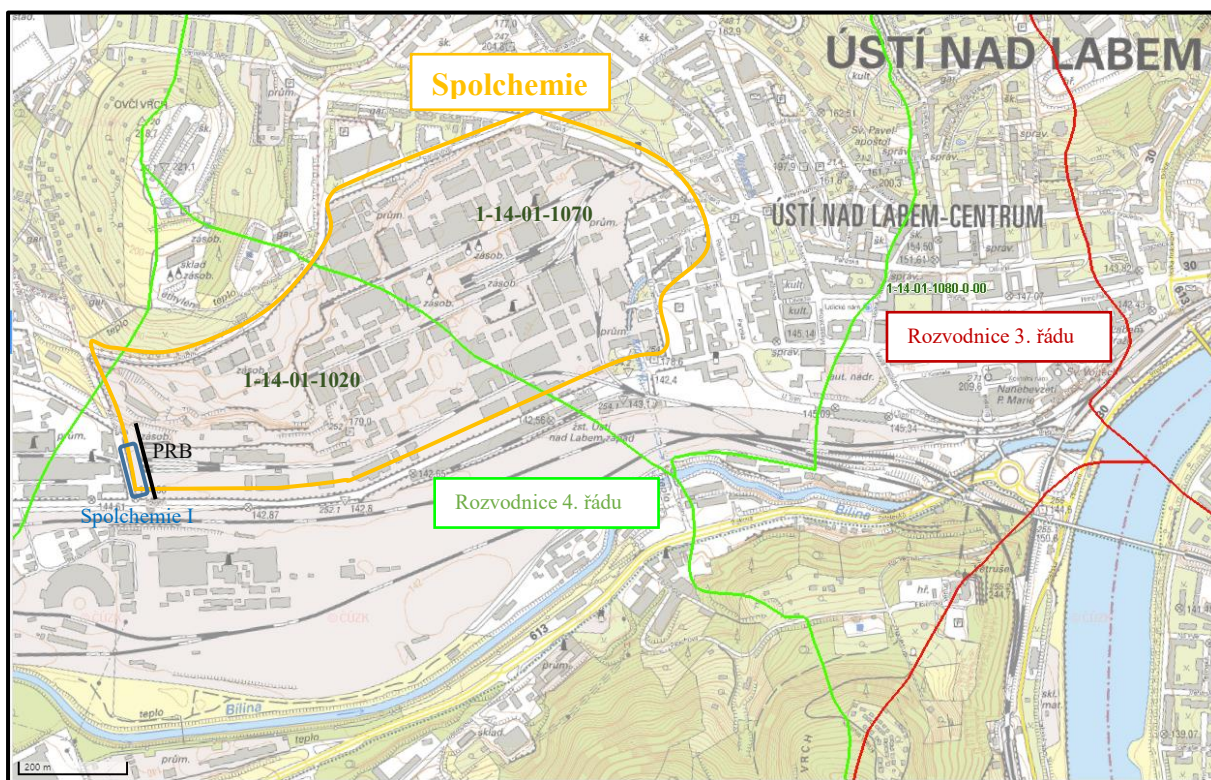
Podzemní voda je drénována do řeky Bíliny a Klíšského potoka, které jsou drenážní bází kvarterního kolektoru pro celou oblast areálu. Rozvodnice (obr. 14) mezi vodotečemi probíhá přibližně ve směru SZ-JV ve středu areálu. Velikost spádu hladiny podzemní vody odpovídá topografii a geologii lokality, tzn. gradient je strmější na svazích nad údolní nivou, kde je propustnost zemin hornin nižší, a pozvolnější ve fluvialních sedimentech s plochým terénem, kde je propustnost vyšší (Stejskal a Patka, 2015).

### Hydrologie

Hlavními toky v oblasti jsou řeka Labe a její levostranný přítok řeka Bílina. Do řeky Bíliny se pak vlévá Ždírnický a Klíšský potok. Celá zájmová oblast spadá do hydrogeologického povodí řeky Bíliny s číslem hydrologického pořadí 1-14-01-092. Areál Spolchemie pak zasahuje do 2 dílčích povodí 4 řádu (obr. 14) 1-14-01-1070 – povodí Klíšského potoka s plochou  $4,4 \text{ km}^2$  ve východní části areálu a 1-14-01-1020 – povodí Ždírnického potoka s plochou  $3,8 \text{ km}^2$  - západní část areálu (ČHMÚ, 2018a, b).

Zájmové území není součástí žádné oblasti se zvláštním režimem ochrany vod, tj. chráněných oblastí přirozené akumulace vod (CHOPAV) nebo ochranných pásem vodních zdrojů ve smyslu vodního zákona č. 245/2001 sb.

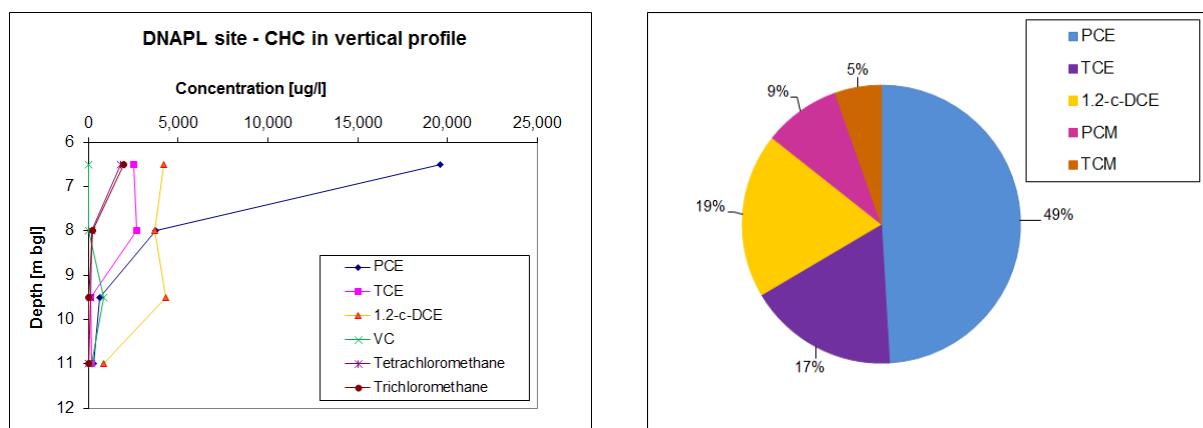




obr. 14: Topografická mapa lokality s vyznačenými rozvodnicemi 4. (zeleně) a 3 (červeně) řádu. PRB – propustná reaktivní bariéra (ČHMÚ, 2018b)

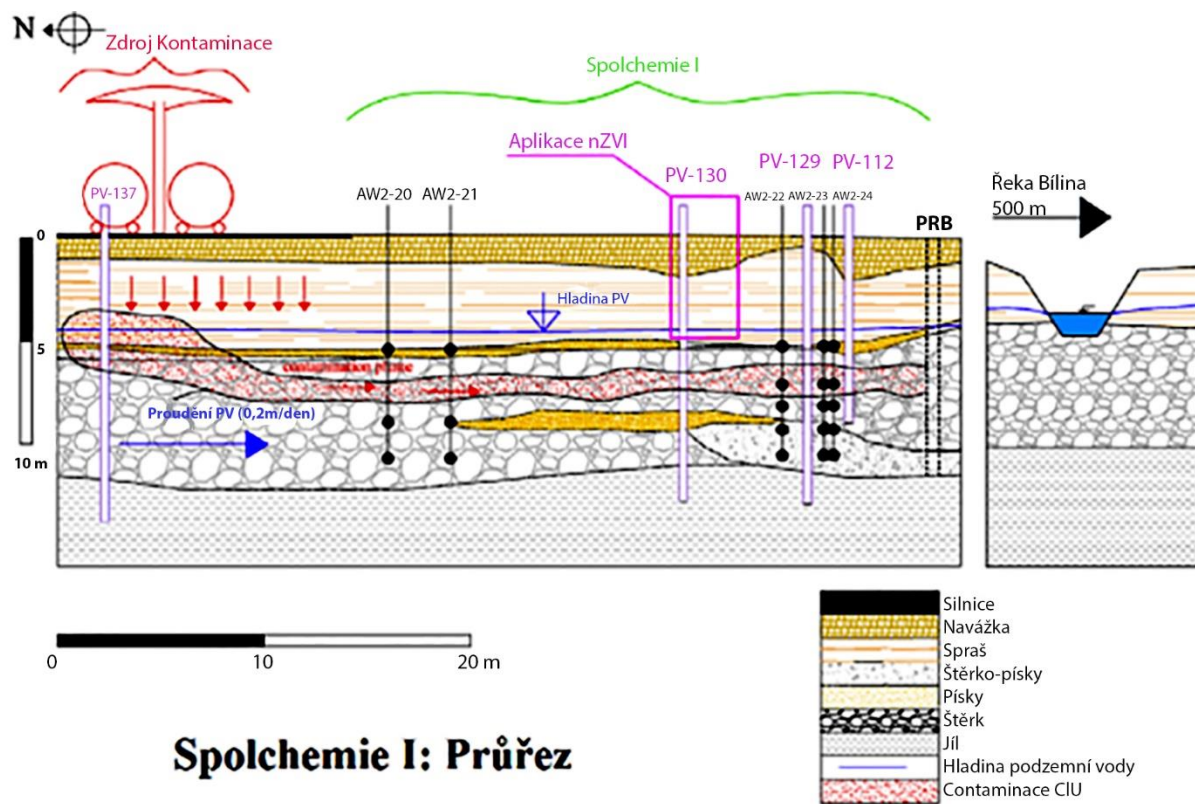
#### 4.3 Charakteristika znečištění

Z chlorovaných ethylenů je hlavním kontaminantem na lokalitě tetrachlorethylen. Ostatní CIE (trichlorethylen, 1,2-dichlorethylen, vinylchlorid) jsou přítomny i jako produkty rozpadu PCE. Kontaminace byla nalezena v terase kvarterních písků a štěrků (hydrogeologický řez viz obr. 14). Obrázek (obr. 15) ukazuje zastoupení jednotlivých CIU na lokalitě a jejich vertikální distribuci. Nejvyšší koncentrace byly nalezeny v hloubce 6,5 m pod povrchem, celkem 30 000  $\mu\text{g/l}$ , pro srovnání, celková koncentrace v 11 metrech je pouze 1 500  $\mu\text{g/l}$ . Báze štěrků leží přibližně mezi 6–11 m. p.t. Studovaná oblast (obr. 17) je oddělena od zbytku areálu Spolchemie propustnou reaktivní bariérou, která uzavírá zdrojovou zónu kontaminace (Stejskal V., 2017).



obr. 15: Zastoupení kontaminace na lokalitě Spolechmie I (Stejskal V., 2017)

Vyjma chlorovaných ethylenů je lokalita kontaminována také chlorovanými methany, které tvoří zhruba 14% z celkové kontaminace CIU (obr. 15). PCM je důležitým kontaminantem, především ve svrchním (6,5 m pod povrchem) horizontu monitorovacích vrtů (Stejskal V., 2017).



obr. 16: Ilustrace kontaminačního mraku na lokalitě Spolechmie I – upraveno (Stejskal V., 2017)



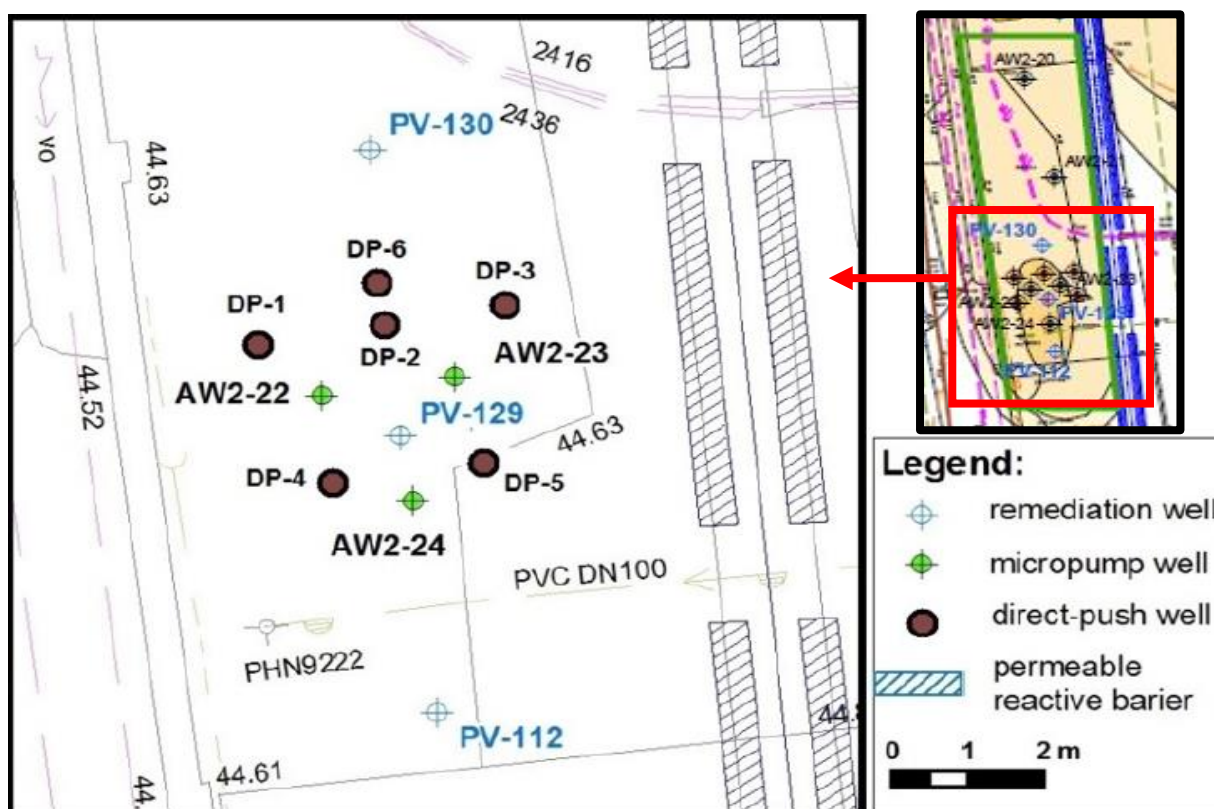


## 5. Instrumentace vrtů a shrnutí předchozí aplikace v oblasti

První aplikace nZVI NANOFER 25S na lokalitě Spolchemie I, proběhla v listopadu 2014 a byla monitorována až do léta 2015. Výsledky monitorování první aplikace byly vyhodnoceny vedoucím této práce Mgr. Vojtěchem Stejskalem a jsou stručně shrnuty v následujících podkapitolách (5. X).

### 5.1 Situace vrtů na lokalitě Spolchemie 1

Pro účely sanace byly vyhloubeny 3 vrty PV-112, PV-129 a PV-130 všechny vrty byly odvrtny rotačně na jádro. Dále 3 vrty vybavené mikročerpady pro zonální odběr podzemní vody a popis vertikálního profilu parametrů podzemní vody – AW2-22, AW2-23, AW2-24. Parametry vrtů jsou uvedeny v tabulce (Tab. 8). Dále bylo vybudováno 6 nevystrojených vrtů „direct-push“ DP-1 až DP-6 určených pro aplikaci nanočástic elementárního železa. Hloubka aplikačních sond dosahuje 8-10 m, průměr 32 mm. Situaci zmíněných vrtů ukazuje obrázek níže (obr. 18). Geologická dokumentace vrtných jader je v příloze (I).



obr. 18: Situace vrtů na lokalitě Spolchemie I – upraveno, (Stejskal, 2017)



Tab. 8: Parametry vrtů vyhloubených pro sanační účely

Název vrtu	Hloubka (m)	Odvrtaný průměr (mm)	Typ	Perforace (m)	Obsyp perforace	Vzdálenost vrtů od injecktáže
PV-112	9	220 mm	Sanační	3-8 m	Kačírek 4/8 mm	3 m
PV-129	11	267 mm	Sanační	3-11 m	Kačírek 4/8 mm	1 m
PV-130	13	267 mm	Sanační	3-12 m	Kačírek 4/8 mm	2 m
AW2-22	11	220 mm	Pro zonální odběr	5,5; 6,5; 8, 9,5; 11	Písek	1 m
AW2-23	11	220 mm	Pro zonální odběr	5,5; 6,5; 8, 9,5; 11	Písek	1 m
AW2-24	11	220 mm	Pro zonální odběr	5,5; 6,5; 8, 9,5; 11	Písek	1 m

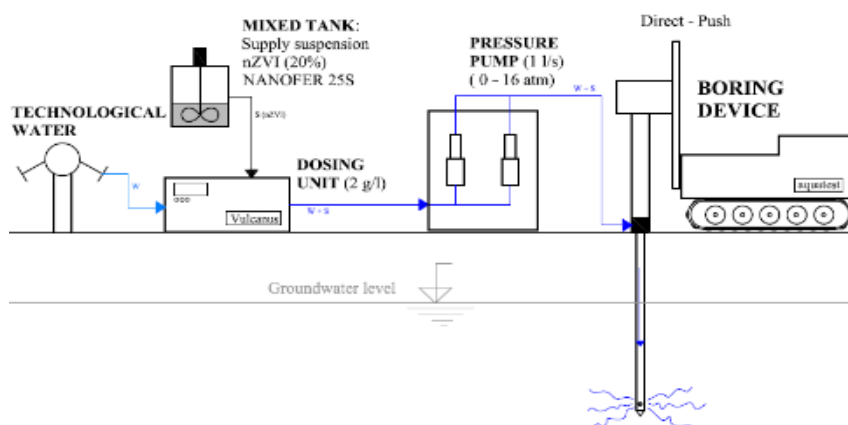
### 5.2 Karotážní měření

Na vrtu PV-129 bylo provedeno karotážní měření rychlosti proudění podzemní vody metodou rezistivimetrie. Měření proběhlo 22. 7. 2013 a rychlost proudění byla stanovena na 0,2 m/d. Stav vody v době měření byl nízký, hladina podzemní vody v době měření dosahovala hloubky 3,91 m (Pitrák a Procházka, 2014). Záznam z karotážního měření je v příloze II.

### 5.3 Aplikace nZVI

Během první aplikace bylo 19. - 22. 11. 2014 celkově injektováno 1000 kg 20 % suspenze nZVI NANOFEER 25S (200 kg Fe) o koncentraci přibližně 2,2 g/l a objemu 91 m<sup>3</sup>. Injektáž byla provedena přímým vtlačení za pomoci 5 „direct-push“ sond rozmístěných kolem vrtu PV-129 s aplikačním tlakem mez 1–12 bary (obr. 18 – pozn.: sonda DP-6 byla zřízena až pro druhou aplikaci). Aplikace začala na 5 metrech pod povrchem a po 0,5 m pokračovala až do hloubky 10,5 m. Suspenze nZVI byla během aplikace nepřetržitě promíchávána. Společně s nZVI byl injektován stopovač Chlorid lithný k usnadnění monitorování migrace nZVI v prostředí. Celkem bylo injektováno 165 g chloridu lithného v prvním kubickém metru suspenze nZVI. Schéma aplikačního systému ukazuje obrázek (obr. 19).

## SPOLCHEMIE - SITE 1

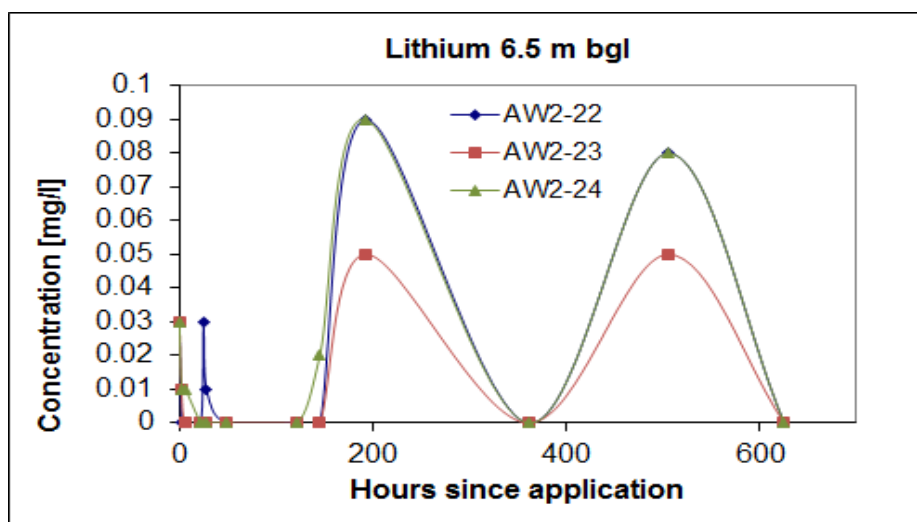


obr. 19: Schéma aplikačního systému (Stejskal, 2017)

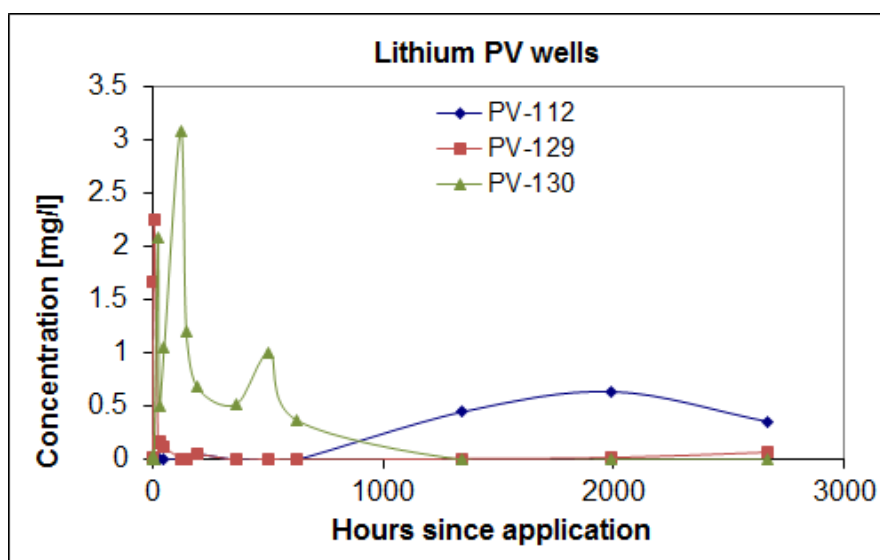
Pro monitorování migrace nZVI byly využito senzorů magnetické susceptibility. Z původních 15 senzorů jich v létě 2015 zůstalo v provozu 6. Monitoring podzemní vody proběhl jednou před aplikací nZVI, 14 dní po aplikaci, 28 dní po aplikaci a následně v pravidelných měsíčních intervalech. Monitorovány byly 3 sanační vrty (PV-112, 129 a 130) a 3 mikročerpádlové vrty pro zonální odběr. Laboratorní analýzy byly provedeny na následující parametry: Koncentrace chlorovaných ethylenů (PCE, TCE, DCE, VC), celkové Fe, Li, methan, ethan, ethen,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , sulfan,  $\text{Fe}^{2+}$  pro vrty PV. Pro vrty zonálního odběru byly provedeny pouze analýzy CIU, methan, ethan, ethen, Fe a Li.

#### 5.4 Stopovací zkoušky

Aplikace LiCl jako stopovače způsobila pouze malý nárůst v koncentraci lithia v zonálních odběrových bodech AW-22, AW2-23 a AW2-24 (obr. 20). Zároveň byl monitorován významný nárůst v koncentracích lithia na vrtech PV-129 a PV-130 (obr. 21). Ke zvýšení koncentrací lithia došlo také ve vrtu PV-112 na odtokové straně podzemní vody z areálu Spolchemie I, tím se potvrdil předpokládaný směr proudění na lokalitě.



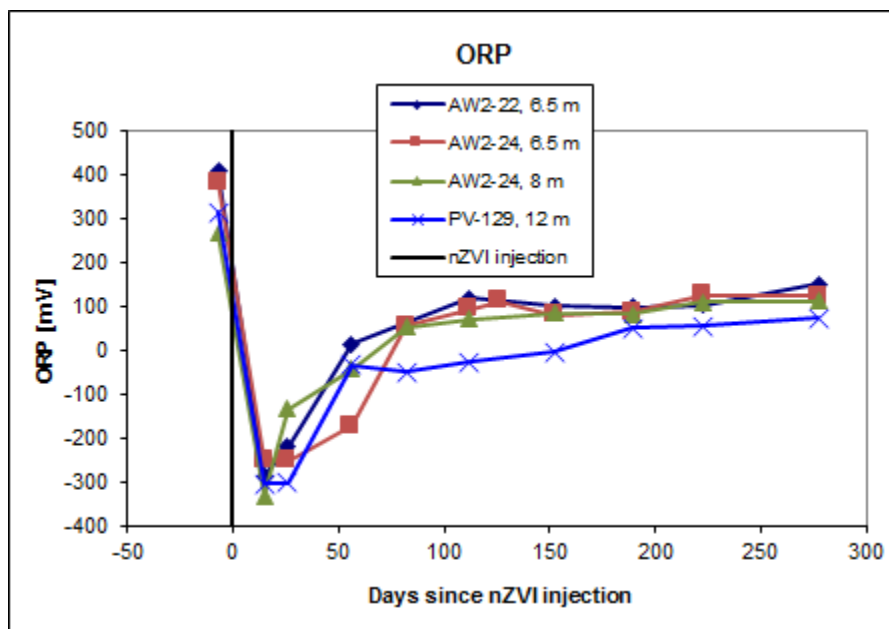
obr. 20: Stopovací zkouška – první aplikace - Li v hloubce 6,5 m (Stejskal, 2017).



obr. 21: Stopovací zkouška – první aplikace – Li na vrtech PV (Stejskal, 2017)

### 5.5 Fyzikálně chemické parametry

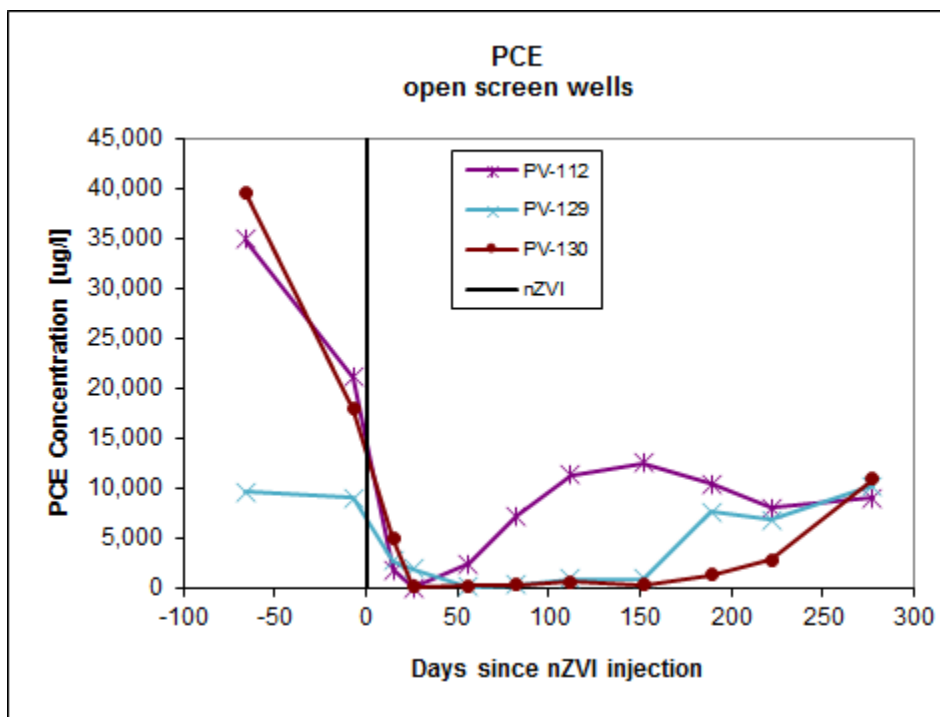
Injektáž nZVI NANOFEER 25S způsobila významný pokles v oxidačně-redukčním potenciálu (obr. 22) v podzemní vodě a to až na hodnotu -300 a z původních +400 mV. Takto významná redukce setrvala po dobu 20–50 dní. Po více jak 50 dnech od injektáže nZVI ORP stoupl na -180 až +5 mV. Přibližně od 112 monitorovacího dne se oxidačně redoxní potenciál ustálil na hodnotě mezi  $100 \pm 50$  mV, kde setrval až do konce monitorovacího období (Stejskal, 2017).



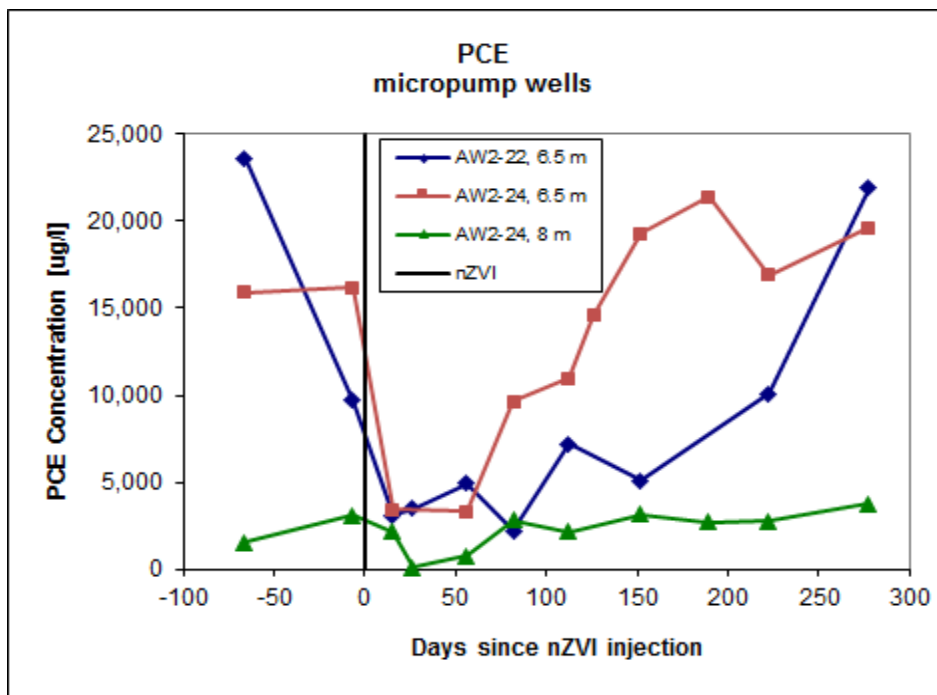
obr. 22: ORP vrtů – první aplikace – AW2 (Stejskal, 2017)

### 5.6 Redukce ClU a ClM

Výrazný pokles v koncentracích PCE v podzemní vodě v oblasti Spolechmie I po injektáži NANOFEER 25S, je způsoben částečně namícháním s injektovanou nekontaminovanou vodou z řeky Labe a částečně ClU redukcí. PCE koncentrace se začaly snižovat okamžitě po aplikaci nZVI. Redukce PCE v monitorovacích vrtech PV-112 a PV-130 byla pozorována po 277 dní, koncentrace se snížila z 35 000 – 40 000  $\mu\text{g/l}$  na 10 000  $\mu\text{g/l}$  (o 72–80 %). Koncentrace PCE se v oblasti injektáže se obnovila po několika měsících. PCE koncentrace v podzemní vodě ve vrtu PV-129 byla po 5 měsících stále na 10 % hodnoty před injektáží. Následně začala koncentrace kontinuálně stoupat a 277 dní po aplikaci byla na stejné hodnotě jako před nZVI injektáží. Velmi podobný průběh byl sledován u vrtu AW2-22 6,5 m. Naopak ve vrtu AW2-24, 6,5 m došlo k obnově koncentrace PCE na původní hodnotu již po 112 dnech od injektáže. Nejnižší dopad nZVI na koncentrace PCE byl sledován v podzemní vodě vrtu AW2-24 8 m, kde došlo ke snížení PCE pouze po dobu tří monitorování a po 82 dnech došlo k obnově koncentrační hladiny PCE na před aplikační hodnotu (obr. 23 a obr. 24), (Stejskal, 2017).



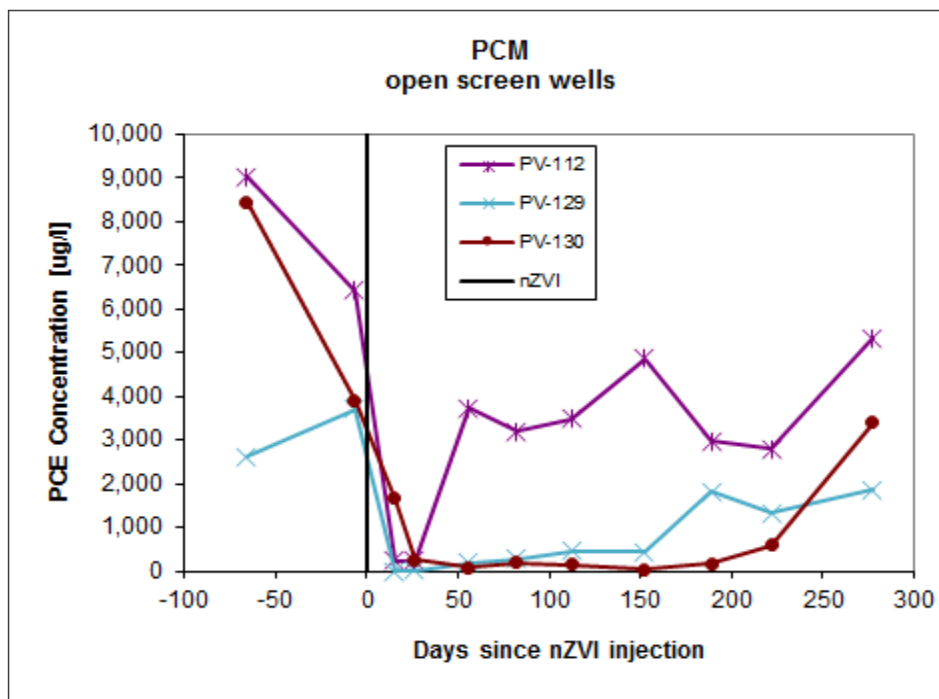
obr. 23: PCE na vrtech PV – první aplikace (Stejskal, 2017).



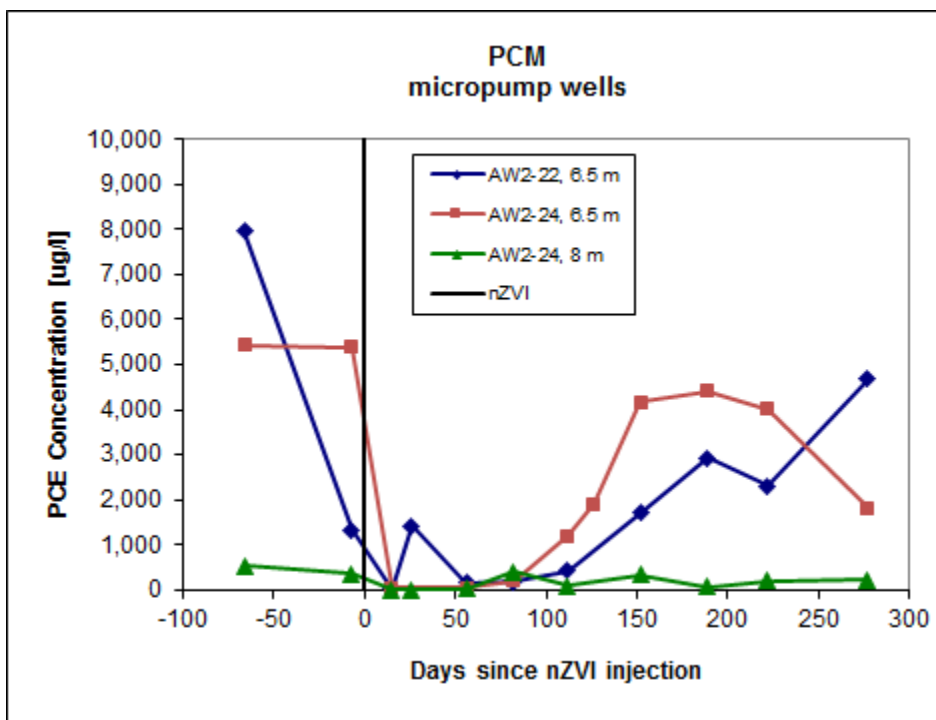
obr. 24: PCE na vrtech AW – první aplikace (Stejskal, 2017).

Koncentrace PCM (obr. 25 a obr. 26) v podzemních vodách na lokalitě Spolchemie I po injektáži NANOFER 25S měly jiný průběh než PCE. Tento efekt byl přisuzován aplikaci nanočástic namíchaných s nekontaminovanou vodou z řeky Labe a redukcí CIU. Koncentrace PCM klesly okamžitě po injektáži nZVI a snížení jejich koncentrace v podzemní vodě se udrželo po 277 dní. Koncentrace se snížily z 9 000 µg/l na stovky µg/l. Relativní snížení koncentrace PCM ve většině vrtů mezi 15 až 222 dny po injektáži přesahuje 50 % ve srovnání

s koncentrací před aplikací. Koncentrace stouply přibližně na 60 % původní hodnoty mezi 222 a 277 dnem po aplikaci (Stejskal, 2017).



obr. 25: PCM na vrtech AW – první aplikace (Stejskal, 2017).



obr. 26: Zonální průběh PCM na vrtech AW – první aplikace (Stejskal, 2017).

## 6. Metodika provedených prací

### 6.1 Aplikace nZVI

Druhá aplikace nZVI NANOFER STAR proběhla obdobným způsobem jako první aplikace. Aplikace začala 15. října 2015 v 11:30, s nočními přestávkami se aplikovalo po dobu 3 dní až do 18. října, společně se stopovačem LiCl, který byl na rozdíl od první aplikace rozpuštěn do celého objemu injektované suspenze. Celkem bylo injektováno 300 kg čistého nZVI (1500 kg 20 % suspenze) v 60 m<sup>3</sup> vody do 6 injekčních bodů DP1-6 (obr. 18). Injektáž byla provedena v hloubkách 6,5 – 10 m pod povrchem. Injektážní parametry jsou uvedeny v tabulce níže (Tab. 9).

Tab. 9: Injektážní parametry aplikace 2015 NANOFER STAR (doplnit čas injektáže)

Well	Date	nZVI konc. (g/l)	Objem (m <sup>3</sup> )	Q (m <sup>3</sup> /h)	nZVI (kg)	LiCl (g)	Inj. tlak (bar)	Inj. hloubka (m)
DP-5	15. 10. 2015	5	12	1,8	60	200	1 - 12	6,5 - 10
DP-1	16. 10. 2015	5	12	1,8	60	200	1 - 12	6,5 - 10
DP-3	16. 10. 2015	5	12	1,8	60	200	1 - 12	6,5 - 10
DP-4	17. 10. 2015	5	12	1,8	60	200	1 - 12	6,5 - 10
DP-2	17. 10. 2015	5	9	1,8	45	150	1 - 12	6,5 - 10
DP-6	18. 10. 2015	5	3	1,8	15	50	1 - 12	6,5 - 7,5
Total		5	60	1,8	300	1000	1 - 12	6,5 - 10

### 6.2 Monitoring podzemní vody

Odebírání vzorků a měření bylo prováděno dynamicky, po ustálení fyzikálně-chemických parametrů (přibližně 5–10 minut). Parametry ( $E_H$ , pH, vodivost a teplota (teplota pouze u vrtů PV) byly měřeny pomocí multimetru WTW Multi 3410. Vždy ihned před vzorkováním byla změřena hladina podzemní vody pomocí elektronického hladinoměru G30 NPK Europe Mfg. s.r.o., Uhřetín. Koncentrace chlorovaných ethylenů ve vzorcích byly stanoveny pomocí plyné chromatografie s hmotnostním spektrometrem TRACE 1310 and TSQ 8000 Evo, Thermo Fisher Scientific, Inc., US. Koncentrace lithia byla stanovena za pomoci emisní spektrometrie (ICP-OES). Celková koncentrace Fe byla pak stanovena pomocí atomového absorpčního spektrometru ContrAA 300, veškeré výše uvedené laboratorní analýzy byly provedeny v akreditované laboratoři – podle ČSN EN ISO/IEC 17025, společnosti Aquatest a.s., číslo laboratoře 1243 (Praha).

Monitorování druhé aplikace nZVI NANOFER STAR proběhlo 2x před aplikací a následně v pravidelných měsíčních intervalech. Celkem proběhlo 14 měření na vrtech PV-112, 129, 130 a mnohoúrovňových vzorkovačích/zonálních odběrech AW2-21, AW2-22, AW2-23, AW2-24. Jako autor práce jsem se na odběru vzorků podílel ke konci monitorování v zimě 2016. Ostatní měření byly provedeny vedoucím práce Mgr. Vojtěchem Stejskalem, nebo kvalifikovaným zaměstnancem společnosti Aquatest a.s. Obdobně jako u první aplikace byly laboratorní analýzy prováděny pro koncentrace Cl<sup>-</sup>, Fe, Li, methanu, ethanu, ethenu, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, sulfan, Fe<sup>2+</sup> pro vrty PV a Cl<sup>-</sup>, methan, ethan, ethen, Fe a Li pro vrty zonálního odběru.

### 6.3 Metodika stopovací zkoušky

Monitorování stopovače pro zonální vrty AW probíhalo vzorkováním ve 12 měřeních, 1x před aplikací a následně v den aplikace a ve dnech: 1, 3, 4, 6, 12, 15, 20, 27, 34, 55 od aplikace. U vrtů PV se odebíral vzorek při každém odběru až do konce monitorování (424 dní).

Pro vyhodnocení stopovacích zkoušek jsem využil programu Qtracer2 (Field, 2002). Qtracer je software pro kvantitativní analýzu průnikových křivek stopovacích zkoušek v krasových a jiných hydrogeologických systémech. Kvantitativní analýza umožňuje určit míru efektivity monitorovaného systému stanovením návratnosti stopovače. Nepříměřená návratnost stopovače indikuje významnou migraci vody do jiných nemonitorovaných lokalit.

### 6.4 Metodika vyhodnocení dechlorace

Stupeň dechlorace v % vyjadřuje celkový průběh koncentrací kontaminantů (v mol/l) a jejich produktů rozpadu, proto je vhodný pro sledování redukce právě na lokalitě, kde dochází k přítoku nové kontaminace. Pro účely práce byl vypočítán podle následující rovnice (11), (Dolinová et. al. 2015):

$$\text{Stupeň dechlorace} = \frac{[TCE] + 2 * [DCE] + 3 * [VC] + 4 * [ETHEN] + 4 * [ETHAN]}{4 * ([PCE] + [TCE] + [DCE] + [VC] + [ETHAN] + [ETHEN])} * 100 \% \quad 11$$

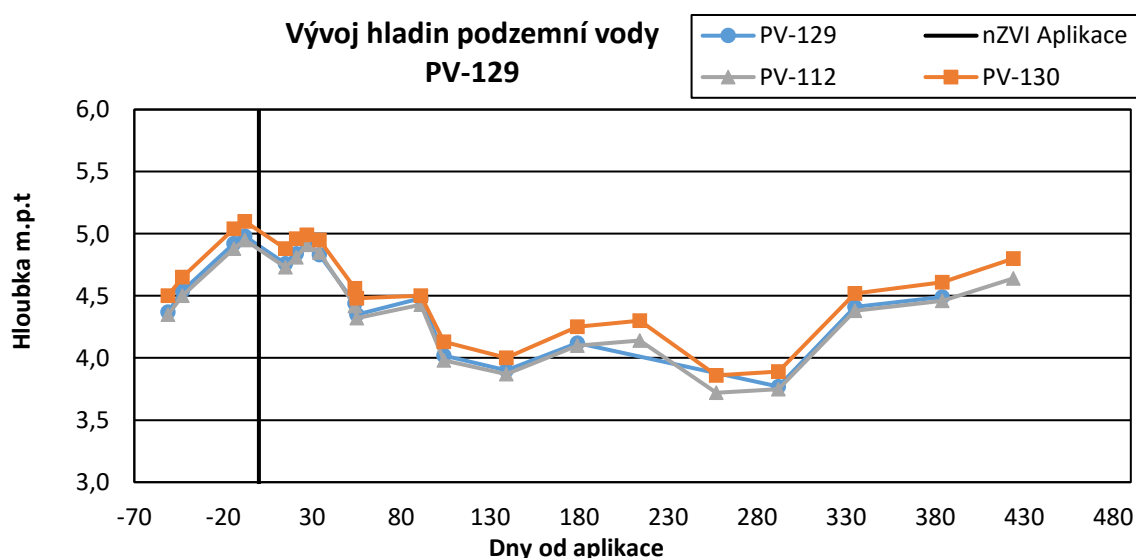
Pro zahrnutí CIM jsem vzorec upravil následovně:

$$\text{Dechlorace s CLM} = \frac{[TCM] + 2 * [DCM] + [TCE] + 2 * [DCE] + 3 * [VC] + 4 * [ETHEN] + 4 * [ETHAN] + 3 * [METHAN]}{3 * ([PCM] + [TCM] + [DCM] + [METHAN]) + 4 * ([PCE] + [TCE] + [DCE] + [VC] + [ETHAN] + [ETHEN])} * 100 \% \quad 12$$

## 7. Výsledky

### 7.1 Vývoj hladin podzemní vody

Hladina podzemní vody v zájmové oblasti se vyvíjí víceméně stejně ve všech měřených bodech. Vrtů PV jsou od sebe vzdáleny přibližně 5 m (obr. 18). Data z měření ukazují, že aplikace suspenze nZVI, měla na HPV pouze nepatrný vliv, to nasvědčuje dobré propustnosti horninového prostředí a stabilnímu proudění podzemní vody. Vývoj hladin podzemní vody ukazuje (obr. 27).



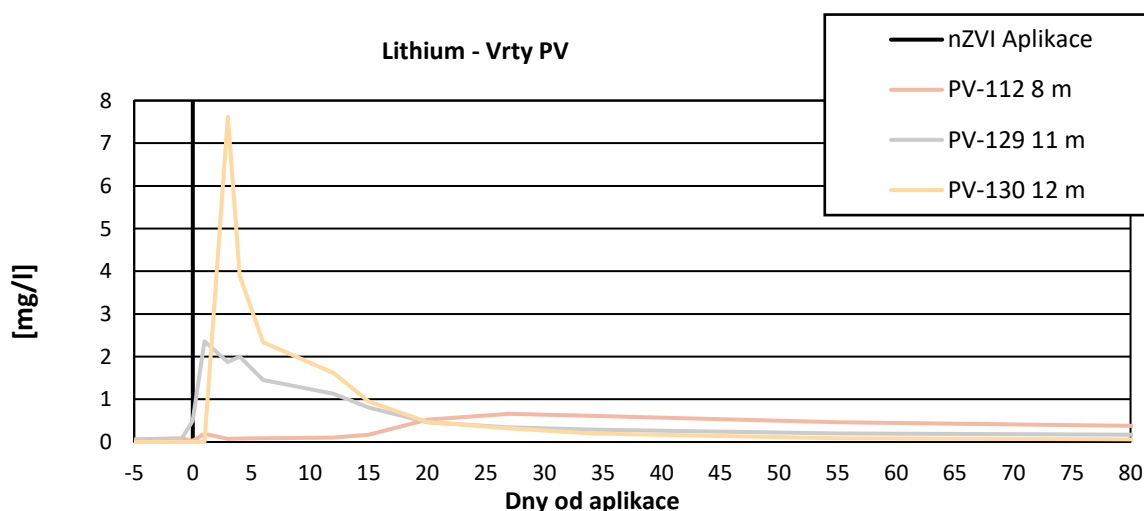
obr. 27: Vývoj HPV během monitorování druhé aplikace na vrtech PV

## 7.2 Výsledky stopovacích zkoušek

Na monitorovacím vrtu PV-112, který slouží pro monitoring jakosti na odtoku podzemních vod z lokality, byl významný nárůst lithia poprvé detekován 15 dní od aplikace (obr. 28). Vrt PV-112 je vzdálen přibližně 4 m od aplikačních sond po předpokládaném směru proudění podzemní vody, dlouhodobá detekce stopovače na vrtu PV-112 ve srovnání s ostatními monitorovacími body potvrzuje předpokládaný směr proudění. Vstupní parametry jednotlivých vrtů pro program Qtracer2 jsou uvedeny v tabulce níže (Tab. 10). Výstupní hodnoty stopovací zkoušky pak v tabulce (Tab. 11), graficky v obrázku (obr. 29) pro vrt PV-112 a v příloze III pro vrty PV-129 a 130. Průtok horninového prostředí jsem určil z rychlosti proudění zjištěné z karotážního měření (kapitola 5.2) a výšky sloupce saturované zóny na vrtu bez jílového podloží zjištěné na základě měření hladiny podzemní vody. Jelikož byla karotáž provedena 2 roky před druhou aplikací, jedná se pouze o hrubý odhad, zároveň nejsou zohledněny časy injektáže a pauzy mezi nimi, injektovalo se po dobu 3-4 dní s přestávkami na noc, přesné časy nejsou známy, výsledky z Qtraceru jsou tedy pouze orientační.

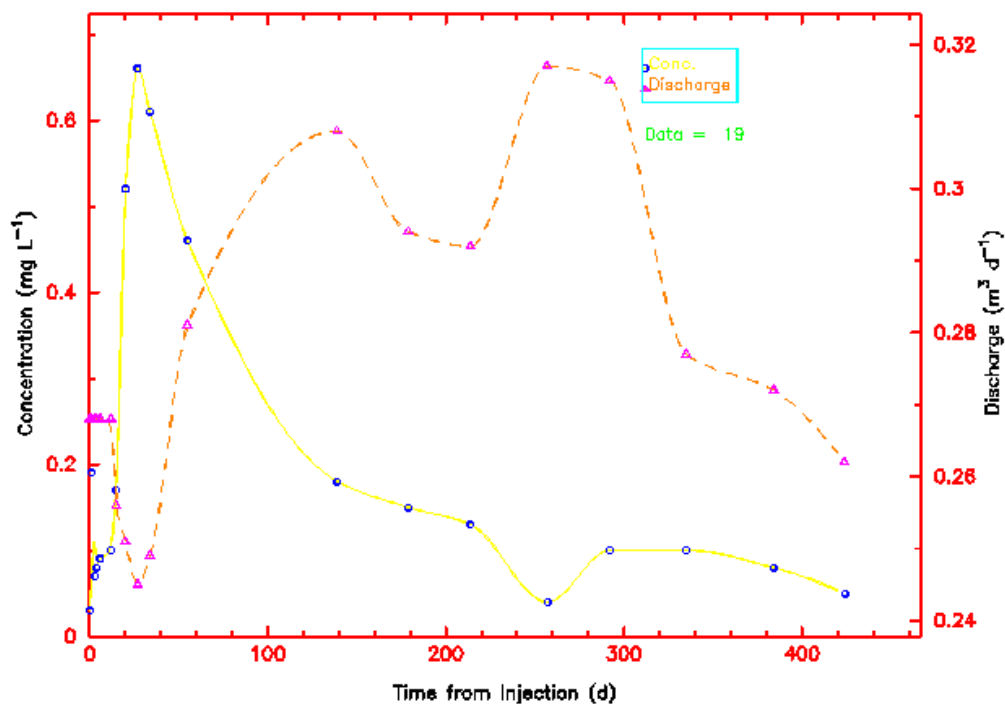
Průměrná rychlost stopovače je nejvyšší právě na vrtu PV-112 který leží ve směru proudění PV a to 0,435 m/d. Na vrtech PV-129 a PV-130 (obr. 28) došlo k významnému zvýšení koncentrací lithia ihned po aplikaci. Na vrtu PV-130, který leží proti předpokládanému směru proudění, je střední doba zdržení stopovače poměrně nízká a to necelých 15 dní, stopovač sem byl tedy zanesen především aplikačním tlakem, případně pak difuzí, avšak vzhledem k nízkému péčetovu číslu a faktu, že po 55 dnech monitorování již nebylo lithium detekovatelné, nepředpokládám, že by zde měla difuze významný vliv.

Ze zonálního hlediska se jako nejpropustnější potvrdily zóny 6,5 a 8 m (obr. 30) a 9,5 m na vrtech AW2-23 a 24. V hloubkách 11 m byl stopovač detekován ve velmi nízkých koncentracích v setinách až desetinách mg/l.



obr. 28: Detekce stopovače na vrtech PV





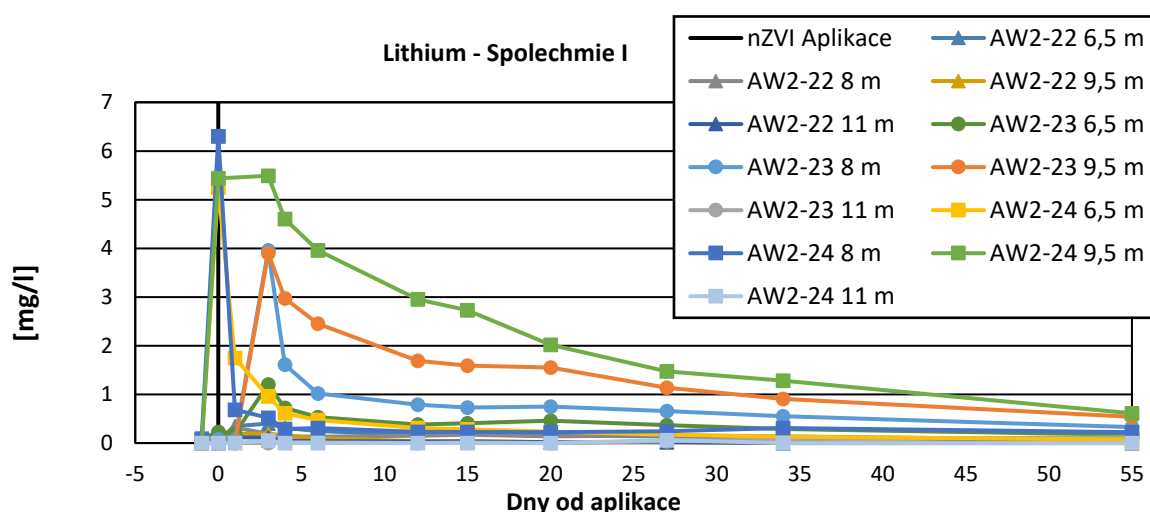
obr. 29: Vývoj stopovače druhé aplikace na vrtu PV-112

Tab. 10: Vstupní hodnoty stopovacích zkoušek pro vrty PV-112, PV-129 a PV-130

Vrt	PV112		PV129		PV130	
Dny od aplikace	Hrubý odhad průtoku [m³/den]	Li - mg/l	Hrubý odhad průtoku [m³/den]	Li - mg/l	Hrubý odhad průtoku [m³/den]	Li - mg/l
0	0,268	0,03	0,292	0,49	0,368	0
1	0,268	0,19	0,289	2,36	0,368	0
3	0,268	0,07	0,284	1,87	0,368	7,62
4	0,268	0,08	0,289	2	0,368	3,9
6	0,268	0,09	0,306	1,45	0,368	2,34
12	0,268	0,1	0,310	1,13	0,368	1,62
15	0,256	0,17	0,304	0,81	0,373	0,95
20	0,251	0,52	0,325	0,46	0,368	0,47
27	0,245	0,66	0,330	0,34	0,367	0,32
34	0,249	0,61	0,320	0,29	0,369	0,2
55	0,281	0,46	0,336	0,2	0,397	0,09
139	0,308	0,18	0,308	0,1	0,426	0
179	0,294	0,15	0,304	0,08	0,411	0
214	0,292	0,13	0,307	0,06	0,408	0
257	0,317	0,04	0,307	0,05	0,434	0
292	0,315	0,1	0,307	0,05	0,433	0
335	0,277	0,1	0,307	0,05	0,395	0
384	0,272	0,08	0,307	0,03	0,389	0
424	0,262	0,05	0,307	0,01	0,378	0

Tab. 11: Výstupní hodnoty stopovacích zkoušek pro vrty PV-112, PV-129 a PV-130

Vrt	PV-112	PV-129	PV-130
Návratnosti stopovače v %	2,18	1,92	1,78
První zaznamenání (dny)	1,00	0,00	3,00
Nejvyšší koncentrace v čase (dny)	27,00	1,00	3,00
Nejvyšší koncentrace (mg/l)	0,66	2,36	7,62
Střední doba zdržení (dny)	138,00	105,84	14,62
Střední rychlost stopovače (m/d)	0,44	0,34	0,31
Koeficient disperze (m <sup>2</sup> /s)	9,89E-07	8,69E-07	9,82E-06
Pécletovo číslo	3,06	1,7	1,63
Maximální rychlost stopovače (m/d)	6,00	3,00	1,50



obr. 30: Vývoj koncentrace Li na vrtech AW2

### 7.3 Výsledky fyzikálně-chemických parametrů a iontové analýzy

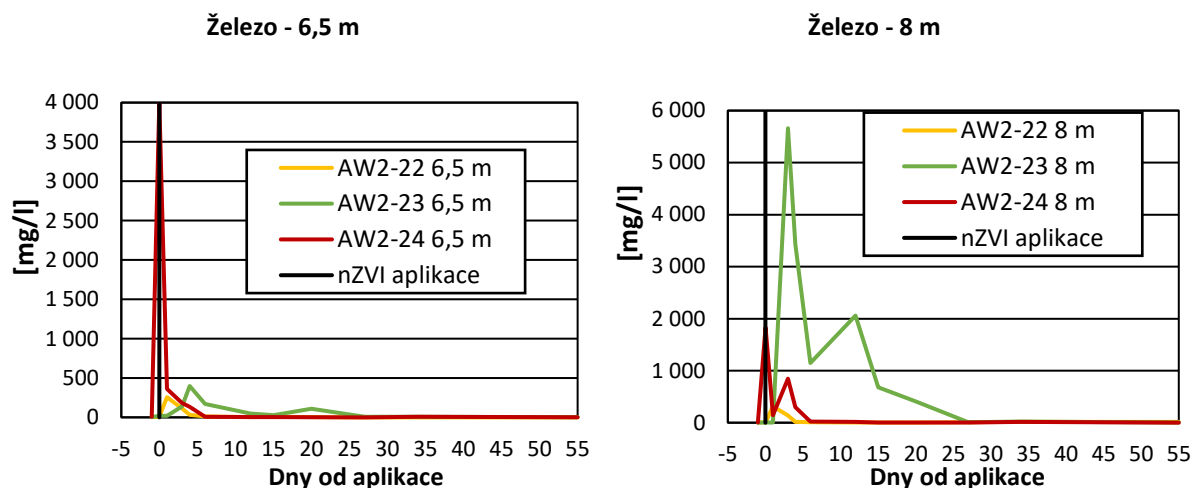
Aplikace NANO FER STAR měla vliv na pH a oxidačně redoxní potenciál téměř ve všech monitorovacích bodech. Detailně jsou výsledky fyzikálně-chemických parametrů a iontových analýz shrnuty níže v následujících podkapitolách.

#### 7.3.1 Celkové železo

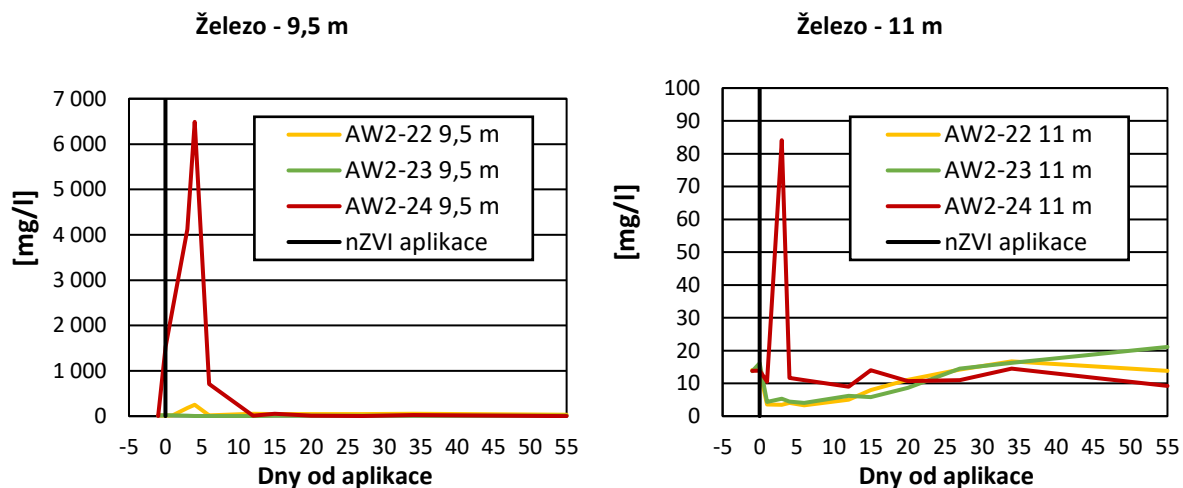
Zá účelem monitorování nZVI částic byla na lokalitě měřena koncentrace celkového Fe. Výsledky měření ukazují následující grafy (obr. 31 a obr. 32). Aplikované železo bylo detekováno ve všech monitorovacích bodech. K největšímu zvýšení došlo především v bodě AW2-24, kde v 9,5 m hloubky bylo po 4 dnech od aplikace detekováno 6 490 mg/l. Nejvyšší monitorovaná koncentrace během první aplikace byla ~1 700 mg/l v bodě AW2-22. Na vrtech zonálního odběru AW bylo železo monitorováno po dobu 55 dní. Na vrtech PV pak po celých 424 dní (obr. 33), nejvyšší koncentrace dosáhla 1740 mg/l na vrtu PV-129. Na vrtech PV-129 a PV-130 je železo v nižších koncentracích (17 a 32 mg/l) detekovatelné i na konci monitorovacího období. Nejhorší dostupná pro Fe byla zóna 11 metrů (Obr. 31), kde maximální naměřená hodnota dosáhla 84 mg/l v bodě AW2-24. Z dlouhodobého hlediska se

však železo v hlubších zónách zdržuje déle a to především na vrtu AW2-22, to je způsobeno horší propustností šterko-písků v této hloubce.

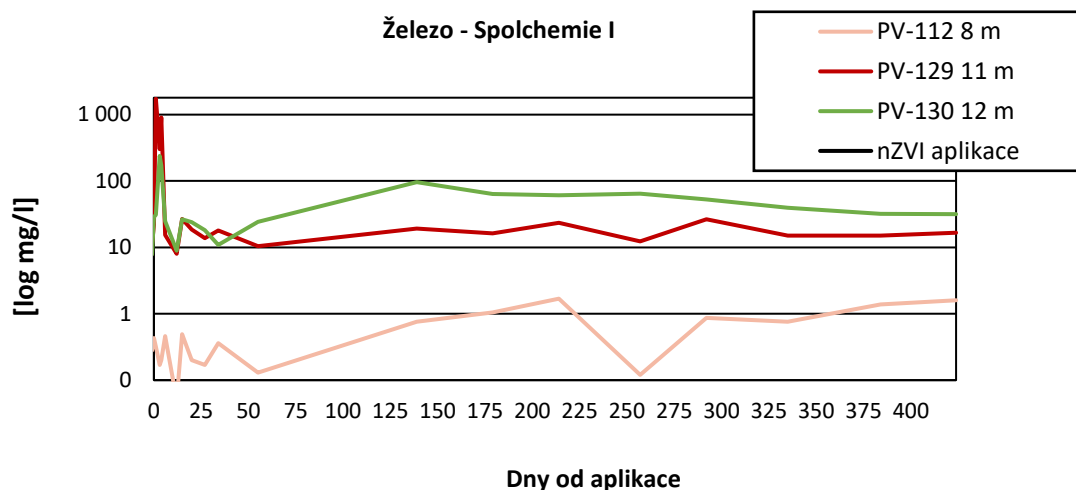
Na základě detekovaných koncentrací stopovače v jednotlivých bodech bylo možné určit teoretické množství celkového železa. Tabulka (Tab. 12) ukazuje detekované množství v jednotlivých zónách v % po dobu monitorování Fe a Li. Železo bylo detekované ve všech monitorovacích bodech po celou dobu monitorování, chybějící data jsou důsledek absence lithia.



obr. 31: Celkové železo v zónách 6,5 a 8 m



obr. 32: Celkové železo v zónách 9,5 a 11 m



obr. 33: Celkové železo na vrtech PV

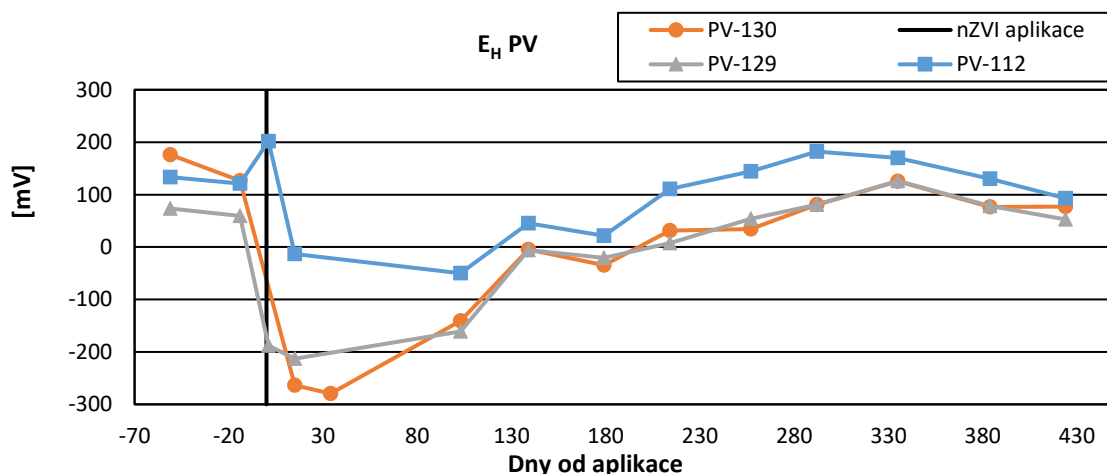
Tab. 12: Procentuální množství detekovaného železa

Dny od aplikace	AW2-22				AW2-23				AW2-24			
	6,5 m	8 m	9,5 m	11 m	6,5 m	8 m	9,5 m	11 m	6,5 m	8 m	9,5 m	11 m
0	8,48	3,69	62,75	-	4,20	1,87	-	-	41,57	15,85	15,35	-
1	39,91	53,37	5,92	1,60	5,89	0,72	-	-	11,26	11,39	-	-
3	15,69	39,92	52,56	1,71	6,28	77,99	0,15	-	10,34	88,88	40,95	91,78
4	5,35	4,79	85,60	4,39	30,16	116,25	0,12	12,14	12,08	56,64	76,99	-
6	2,34	3,73	10,75	4,52	17,40	61,52	0,08	22,04	1,01	3,36	9,78	-
12	1,32	2,20	76,26	9,20	6,69	142,29	0,10	-	0,51	4,27	0,25	-
15	1,66	0,81	61,11	14,51	3,47	50,60	0,28	31,70	0,89	1,25	1,03	-
20	0,61	0,95	131,51	30,28	13,05	29,68	0,40	-	-	0,26	0,28	-
27	0,13	2,14	129,32	38,74	0,97	0,75	0,56	19,78	0,34	0,34	0,19	10,00
34	0,23	4,83	-	-	1,51	1,90	0,70	11,05	3,93	2,64	0,98	-
55	0,06	16,37	-	-	0,71	0,30	1,33	9,59	0,70	0,09	0,13	-

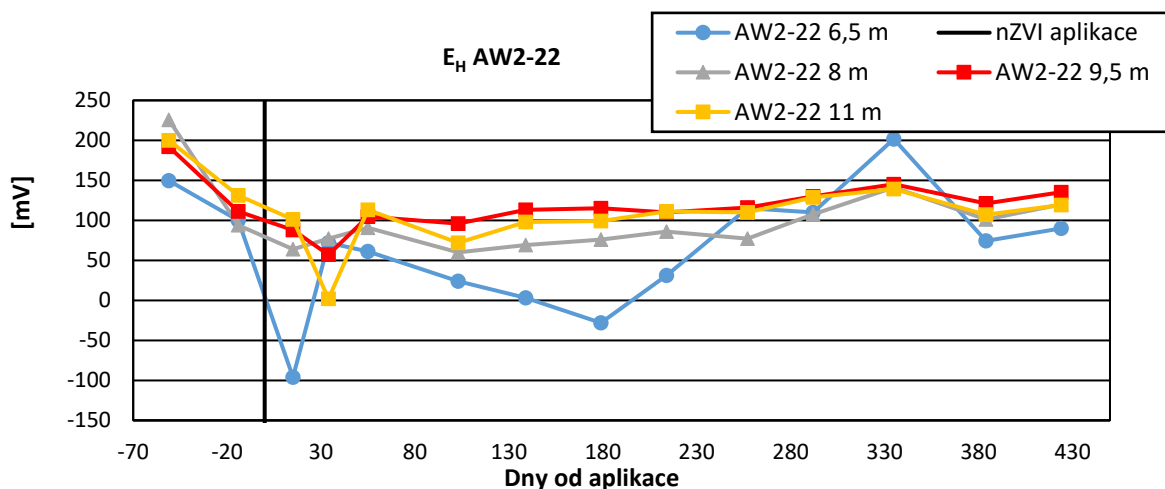
### 7.3.2 Oxidačně redoxní potenciál

Aplikace nZVI značně snížila oxidačně-redoxní potenciál na všech sanačních vrtech PV, záporné hodnoty oxidačně-redoxního potenciálu bylo možné sledovat ihned po aplikaci a setrvaly přibližně 150 dní u vrtů PV-129 a 130, o něco méně na vrtu PV-112, kde se zvýšení redoxního potenciálu projevilo nejméně, jak ukazuje (obr. 34). To může být způsobeno

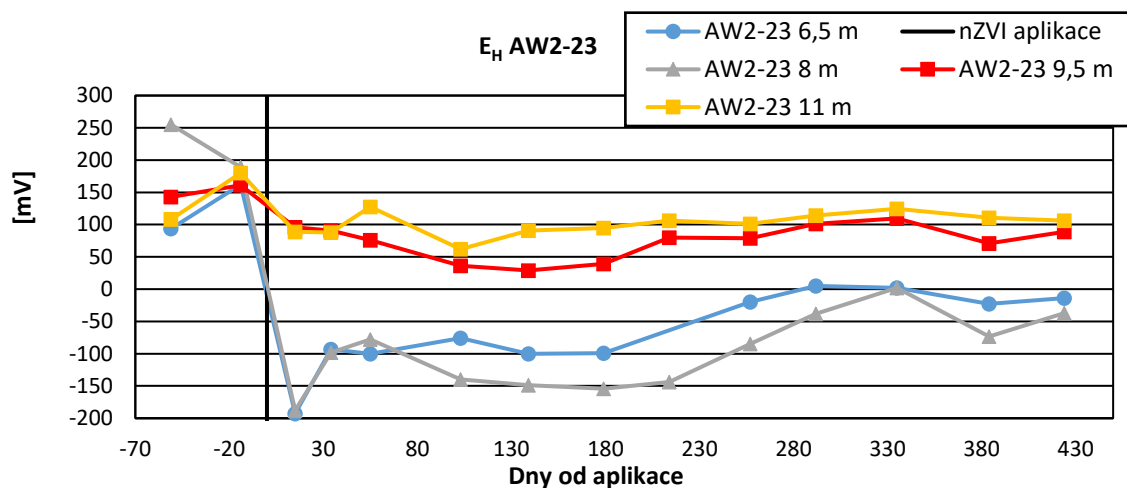
redukcí CIU, naředěním s okolní vodou a případně také difuzí a disperzí částic železa, jehož koncentrace zde nedosahují takových hodnot jako u vrtů, které leží blíže aplikačním bodům. Na původní hodnoty se oxidačně-redoxní potenciál vrátil přibližně 300 dní od aplikace. Na monitorovacích vrtech AW2 došlo k okamžitému snížení oxidačně-redukčního potenciálu, v některých zónách až k hodnotám  $-200$  mV, redukční prostředí ve vybraných zónách setrvalo přibližně 230 – 300 dní od aplikace. V některých hlubších zónách naopak oxidačně-redoxní potenciál záporných hodnot nedosáhl i přestože došlo k jeho snížení. V hloubkách 9,5 a především 11 m na všech vrtech AW2 je toto způsobeno pravděpodobně kontaktem s nepropustnou jílovou vrstvou, avšak jelikož hlavní kontaminace nedosahuje této hloubky, nepředstavuje to pro účely sanace zásadní problém. Detailněji situaci popisují následující grafy (obr. 35, obr. 36, obr. 37). Na vrtu AW2-22 se oxidace nanočástic projevila nejméně, redukčních podmínek zde bylo dosaženo pouze v hloubce 6,5 m a to jen krátkodobě. Na oxidační potenciál vrtu na vtokové straně lokality AW2-21, vzdáleném přibližně 15 m od injektážních bodů proti směru proudění podzemní vody, měla aplikace pouze nepatrný vliv, 48,01 mV je nejnižší hodnota, které zde bylo aplikací dosaženo, vývoj  $E_H$  na tomto vrtu ukazuje obrázek (obr. 38).



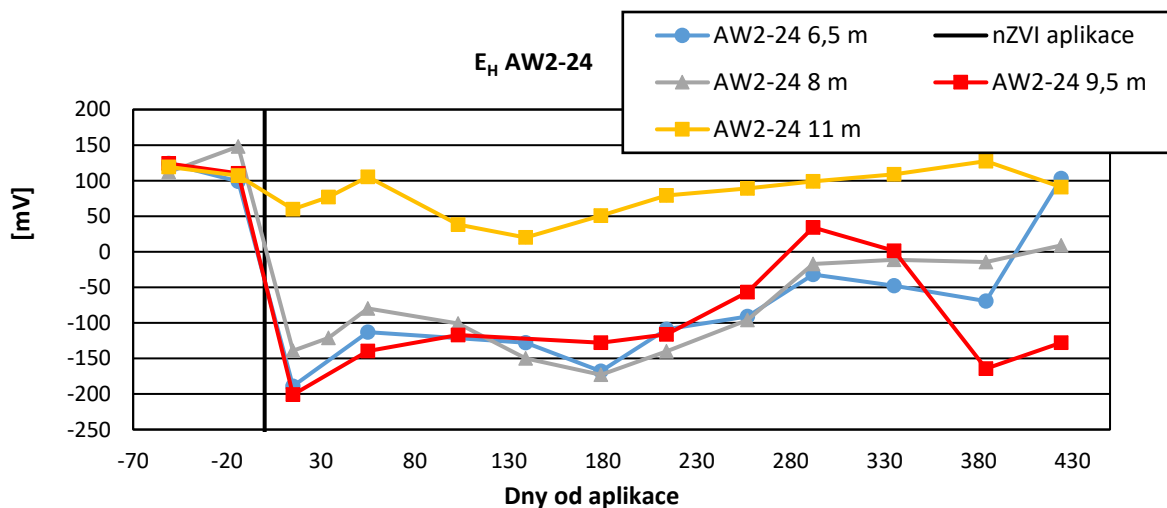
obr. 34: Vývoj  $E_H$  na sanačních vrtech PV



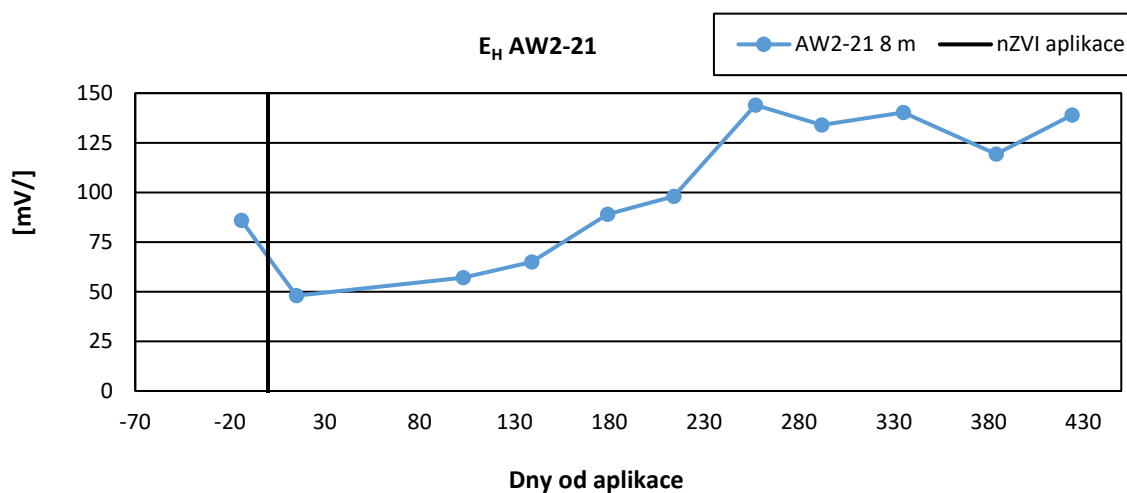
obr. 35: Zonální vývoj EH na vrtu AW2-22



obr. 36: Zonální vývoj  $E_H$  na vrtu AW2-23



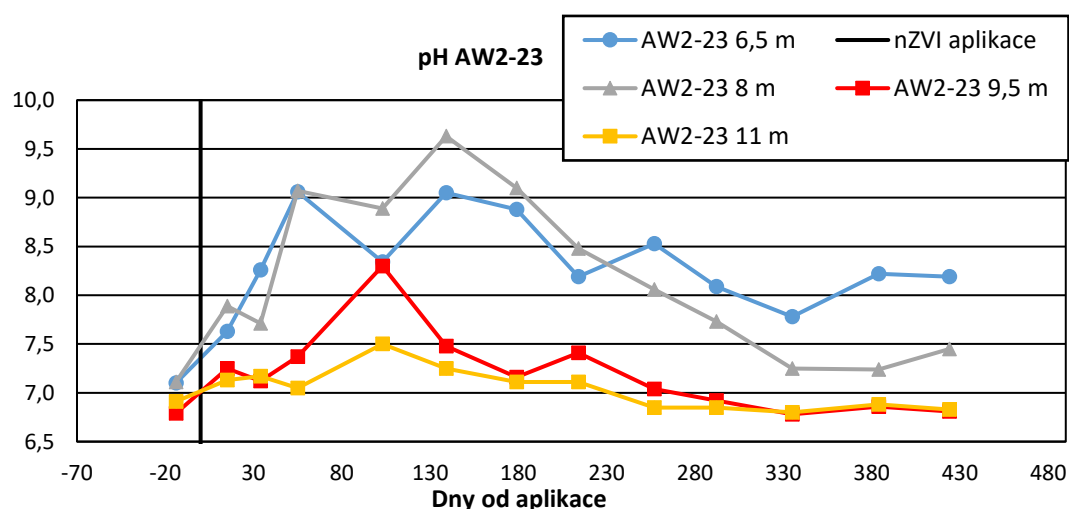
obr. 37: Zonální vývoj  $E_H$  na vrtu AW2-24



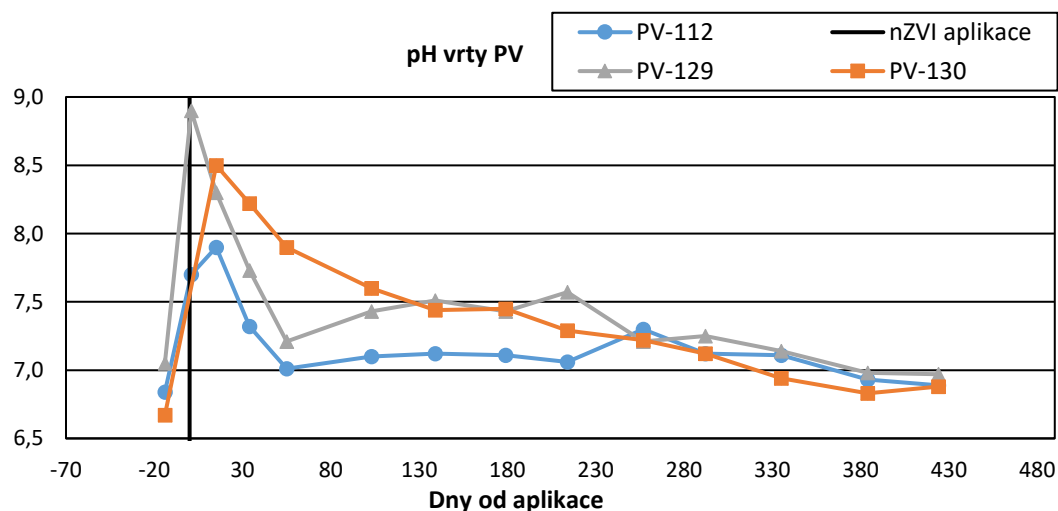
obr. 38: Vývoj  $E_H$  na vrtu AW2-21

### 7.3.3 pH

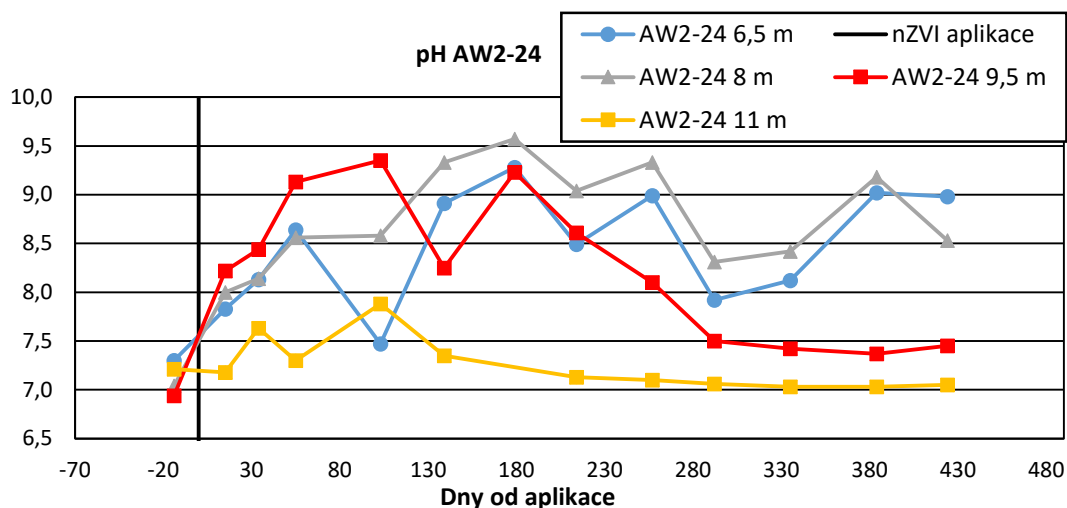
Růst pH je možné sledovat ve vybraných zónách ihned po aplikaci nanočástic. Z grafů je možné vidět, že růst pH koreluje s poklesem  $E_H$ . Předpokládám tedy, že se jedná o důsledek procesu oxidace železa podle rovnice (6) v kapitole 3.2, v hlubších méně okysličených zónách, není růst pH tak výrazný. Vývoj pH na vrtech AW2-23 a 24, kdy byl růst pH nejvýznamnější, a to v některých zónách až o 2,5, ukazují následující grafy (obr. 39 a obr. 41). Ke konci monitorování se pH vrací na původní hodnotu, a to především v monitorovacích vrtech PV (obr. 40). To je způsobeno pravděpodobně odměnou vody na lokalitě, nebo spotřebou vodíkových iontů nespecifikovanými procesy. Konstantně vysoké pH nebo jeho opětovné zvýšení, jaké je možné sledovat v bodech AW2-24 6,5 a 8 m dochází pravděpodobně k neustálé oxidaci železa nebo k opětovnému nastartování tohoto procesu. V hlubších zónách se změna pH projevuje minimálně. Na kolísání pH má vliv také samotná redukce produktů rozpadu CIU, kdy dochází k uvolnění vodíkových iontů z redukovaných uhlovodíků. Tento růst pH může způsobit srážení karbonátů v pórech.



obr. 39: Zonální vývoj pH na vrtu AW2-23



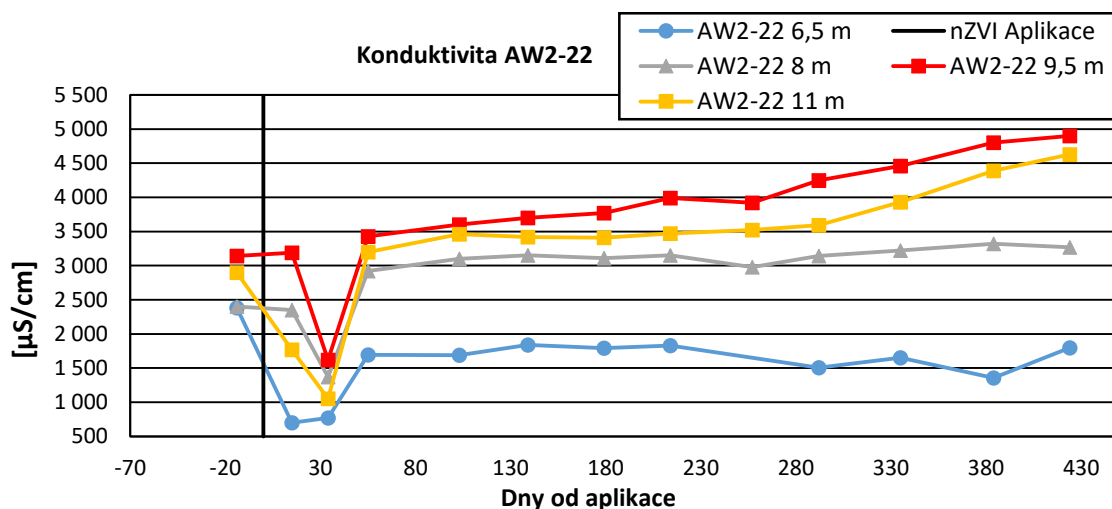
obr. 40: Vývoj pH na sanačních vrtech PV



obr. 41: Zonální vývoj pH na vrtu AW2-24

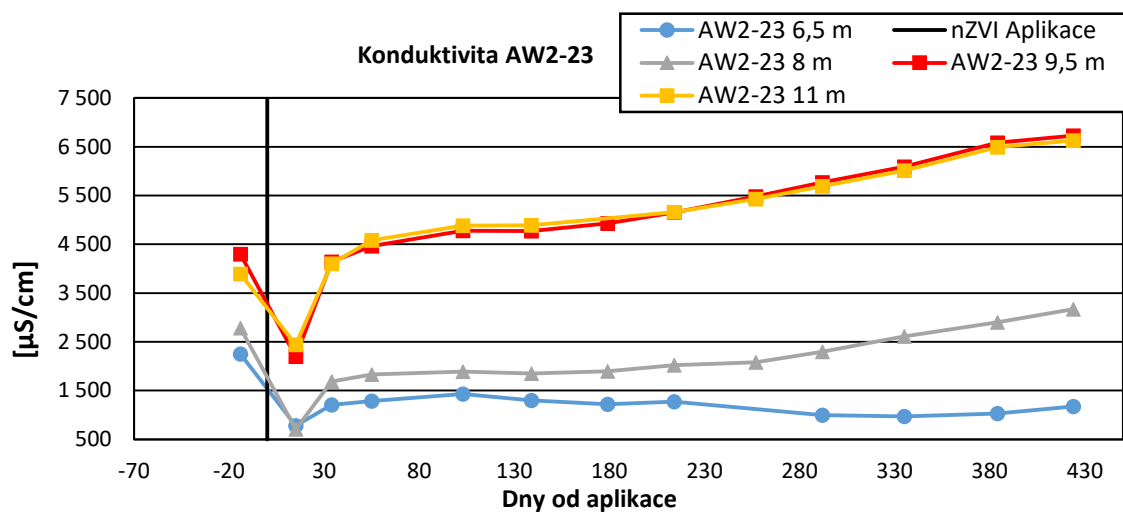
### 7.3.4 Konduktivita

Vývoj konduktivity se projevil razantním poklesem ihned po aplikaci, který trval přibližně necelých 30 dní. Tento pokles je způsoben naředěním labskou vodou při aplikaci, která má nižší mineralizaci. Následný dlouhodobý pozvolný růst konduktivity může být způsoben zvýšeným obsahem aniontu  $\text{Cl}^-$ , který se do vody uvolňuje právě z redukujících se CIU, zvýšeným pH a případně dalšími ionty nově uvolněnými v nastavených redukčních podmínkách. Vývoj konduktivity na zonálních vrtech je vyobrazen na obrázcích (obr. 42, obr. 43, obr. 44). K nejvyššímu růstu konduktivity však dochází v hlubších, méně kontaminovaných zónách 9,5 a 11 m. Předpokládám, že tento růst je způsoben přidáním zoxidovalými částicemi železa ve formě  $\text{Fe}^{2+}$ , akumulaci Fe v této zóně ukazují i výsledky z celkového železa (kap. 7.3.1). Na sanačních vrtech PV (obr. 46), začíná konduktivita růst přibližně 30 dní od injecktáže, rychle se ustaluje a zůstává víceméně konstantní po celou dobu monitorování, výjimku tvoří mírný pokles asi 250 dní od aplikace v bodech PV-112 a PV-129 a zároveň s tím mírný růst na vrtu PV-130. V tomto období lze sledovat změny téměř ve všech měřených parametrech.

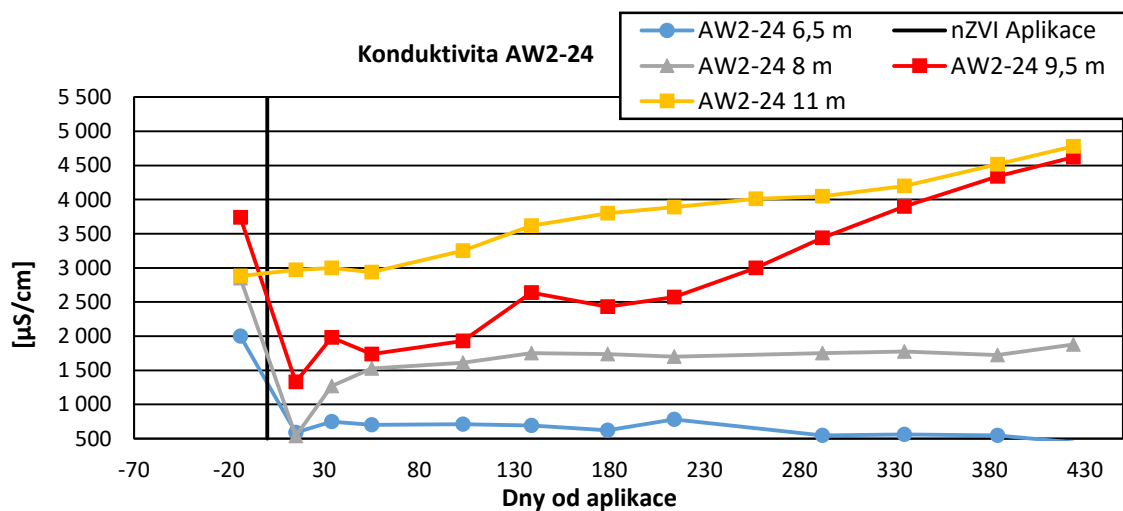


obr. 42: Zonální vývoj konduktivity na vrtu AW2-22

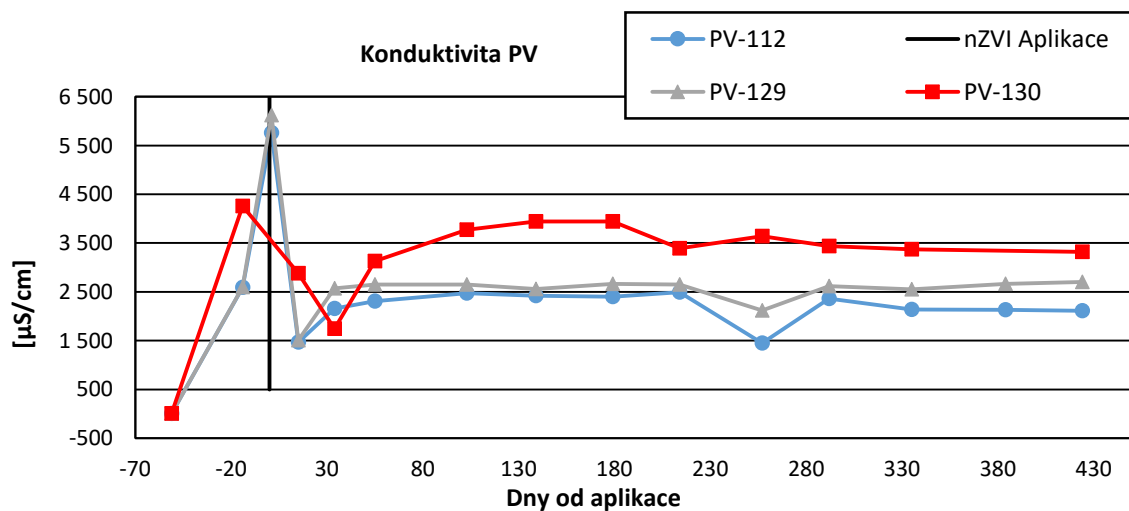




obr. 43: Zonální vývoj konduktivity na vrtu AW2-23



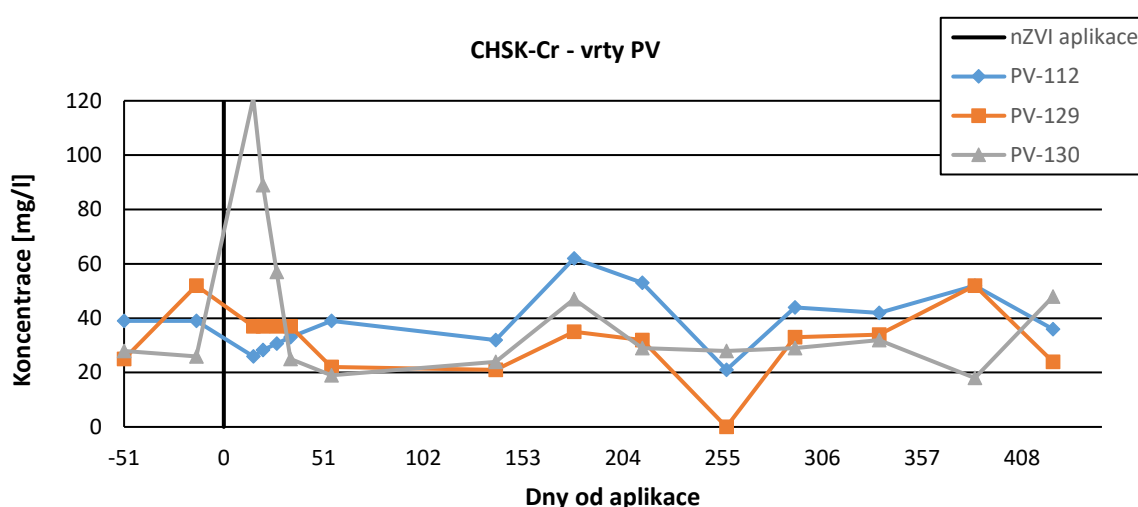
obr. 44: Zonální vývoj konduktivity na vrtu AW2-24



obr. 45: Zonální vývoj konduktivity na vrtech PV

### 7.3.5 Chemická spotřeba kyslíku

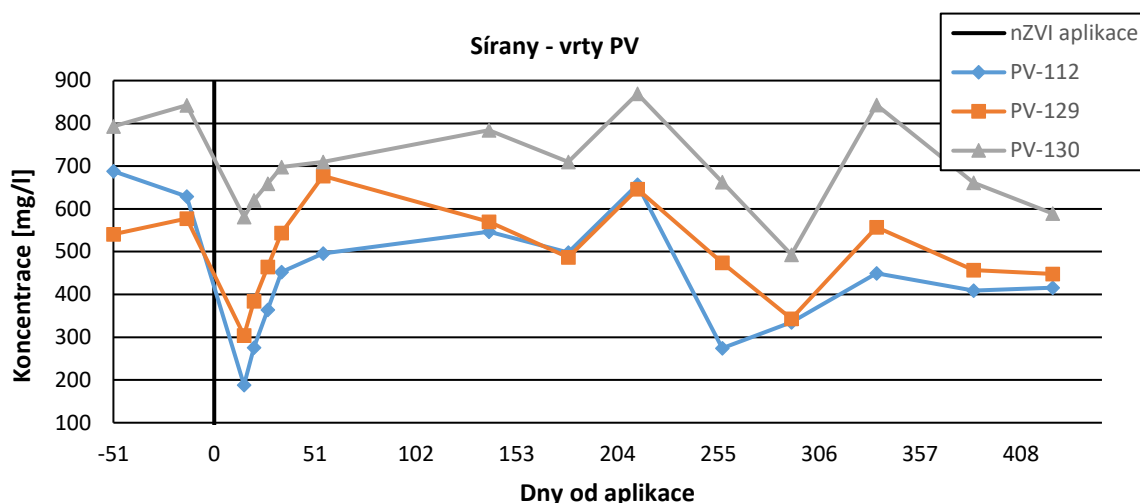
Na lokalitě byla měřena chemická spotřeba kyslíku (CHSK), která je běžně vyžívána pro popis přítomnosti organických chemicky oxidovatelných látek.  $CHSK_{Cr}$  na lokalitě pro sanační vrty PV popisuje následující obrázek (obr. 46). Vývoj je podobný pro všechny vrty PV, především pak pro PV-112 a PV-129, kde koncentrace zpočátku pozvolna klesají, významný růst nastává přibližně 150 dní od aplikace, u vrtů PV je toto přibližně období ukončení redukčních podmínek. Následující pokles  $CHSK_{Cr}$ , který dosahuje minima přibližně 250 dní od aplikace, přisuzují případnému odtoku produktů rozpadu CIU. Na chemickou spotřebu kyslíku má vliv především sanovaná kontaminace, vzhledem k tomu, že na lokalitě přítomná výrazná půdní vrstva, nepředpokládám, že by se na CHSK výrazně projevil jiné organické látky nesyntetického původu. Samotné železo by se mohlo projevit v případě jeho sražení ve formě oxidů a hydroxidů Fe, k tomu by mohlo docházet v době růstu CHSK 153 dní od aplikace.



obr. 46: Vývoj CHSK na vrtech PV

### 7.3.6 Sírany

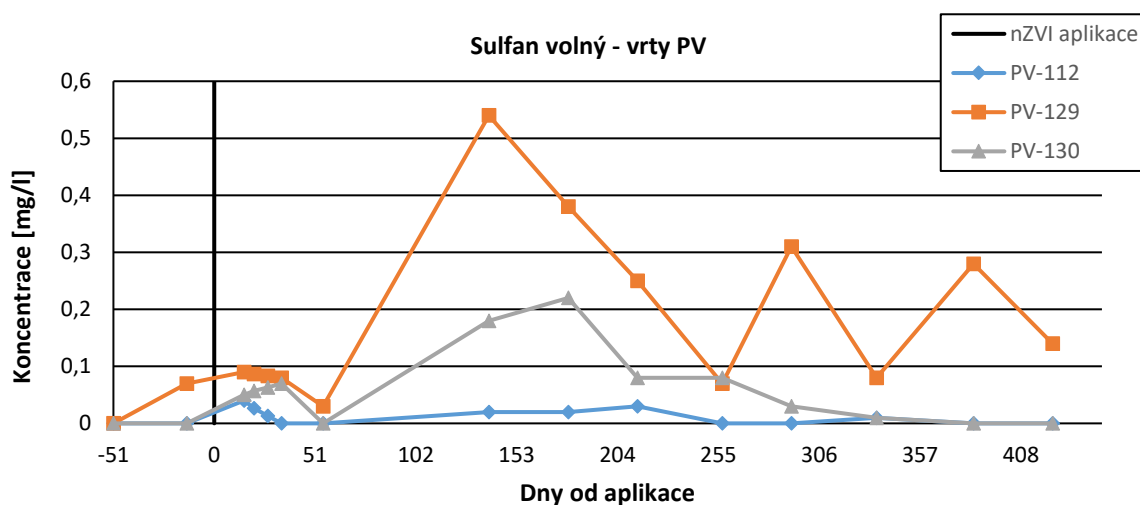
Vývoj koncentrace síranů (obr. 47) je podobný ve všech monitorovacích bodech, po injektáži je zaznamenán pokles na všech vrtech způsoben pravděpodobně redukcí. Postupně pak dochází ke kolísání koncentrací s dlouhodobým poklesem. Zajímavým je velký pokles přibližně 200-300 dní od injektáže, na vrtu PV-129 se zde koncentrace snižují z 646 na 343 mg/l, tedy o 303 mg/l, na ostatních vrtech je snížení o něco vyšší, a to 322 mg/l na PV-112 a 376 mg/l na PV-130. V této době již na monitorovaných sanačních vrtech nesetrvávají redukční podmínky, pravděpodobně zde dochází k bakteriální redukcí vzniklých uhlovodíků (ethan, ethen) a sírany jsou spotřebovávány bakteriemi jako zdroj kyslíku.



obr. 47: Vývoj koncentrací síranů na vrtech PV

### 7.3.7 Sulfan

Koncentrace sulfanu ( $\text{H}_2\text{S}$ ) po dobu monitorování jsou vyobrazeny v grafu níže (obr. 48). Obsah sulfanu ve vodě roste prvních 150 dní od aplikace, v tomto období setrvávají v monitorovacích bodech redukční podmínky, jedná se tedy pravděpodobně o sulfan vzniklý redukcí síranů. Nejvyšší koncentrace byly naměřeny na vrtu PV-129 a to 0,54 mg/l, 139 dní od aplikace, v tomto období je také sledován pokles  $\text{SO}_4^{2-}$  z 570 mg/l na 487 mg/l. Sulfan by zde mohl reagovat s Fe a srážet se ve formě pyritu v pórech.



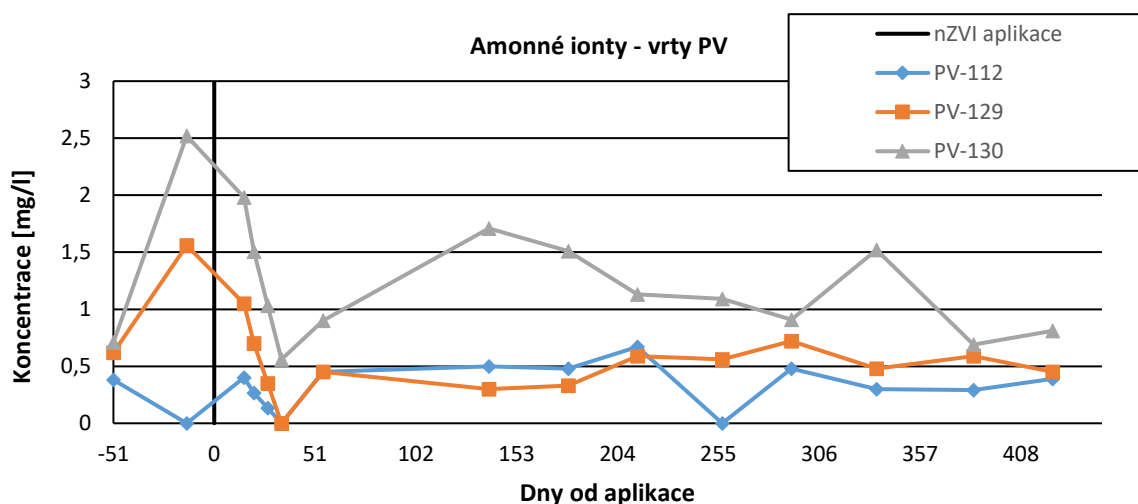
obr. 48: Vývoj koncentrací volného sulfanu na vrtech PV

### 7.3.8 Dusičnany, dusitany a siřičitany

Na lokalitě byly také pravidelně monitorovány dusičnany, dusitany a siřičitany, avšak až na výjimečné případy byly po celou dobu monitorování jejich koncentrace pod hranici detekce.

### 7.3.9 Amonné ionty

Obdobně jako u ostatních iontů začalo monitorování koncentrací amonných iontů na lokalitě až 15 dní po aplikaci. Vývoj  $\text{NH}_4^+$  ukazuje obrázek níže (obr. 49). Aplikací byl nejdříve způsoben pokles koncentrací amonných iontů na vrtech PV-129 a 130 pod 0,5 mg/l s redukčními podmínkami, pak následuje růst na všech monitorovacích bodech, jelikož dusičnany byly na vrtech detekovány pouze před aplikací (1,9 - 3 mg/l), a to především na vrtu PV-130 (3,05 mg/l), předpokládám, že růst koncentrací amonných iontů může být způsoben redukcí dusičnanů a případně dusitanů přítomných na lokalitě v malém množství.



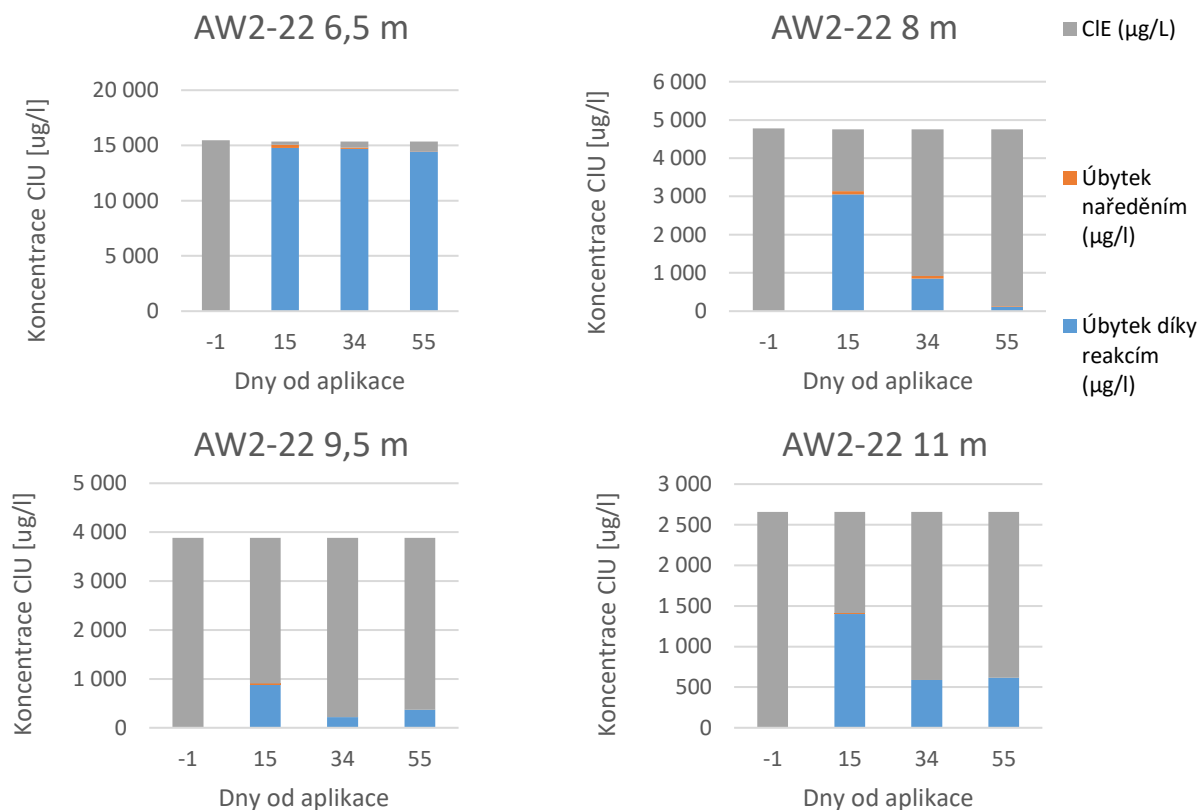
obr. 49: Vývoj koncentrací amonných iontů na vrtech PV

## 7.4 Vyhodnocení kontaminace a rozkladu

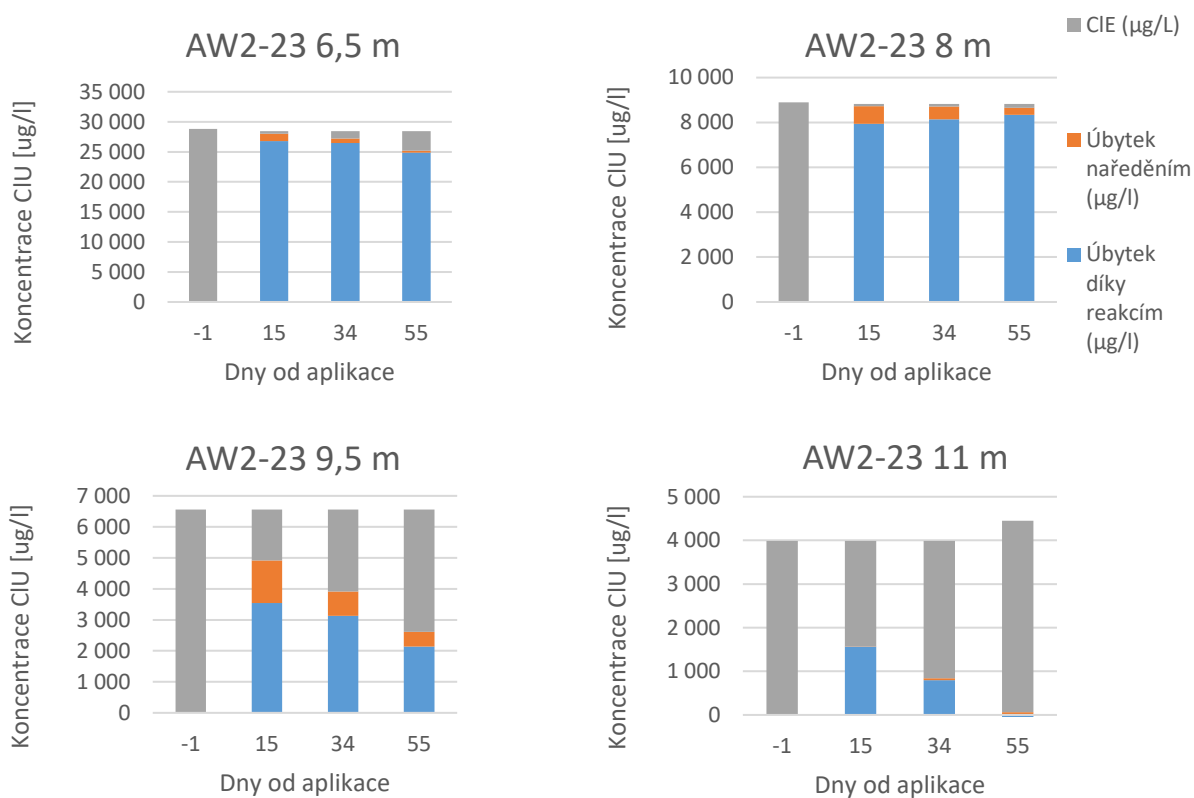
### 7.4.1 Redukce CIU

Razantní pokles koncentrací v sumě CIU byl sledován na všech vrtech ihned po aplikaci, toto je vyjma redukce způsobeno především naředěním injektovanou vodou, které lze od redukce odlišit sledováním koncentrací stopovače (obr. 28 a obr. 30), koncentrace Li se na všech vrtech dostávají na maximální hodnoty během prvních 5 dní od aplikace a následně klesají (vyjma hloubky 9,5 m na vrtech 23 a 24) během následujících 10 dní na koncentrace pod 1 mg/l, do této doby je tedy pokles CIU výrazně ovlivněn naředěním s technickou vodou. Koncentrace CIE se poprvé měřily 15. den po aplikaci, od této doby je tedy možné z koncentrací stopovače přesněji stanovit procentuální podíl redukce způsobené reakcemi oproti poklesu CIE vlivem naředění, výsledky těchto výpočtů jsou v tabulkách (Tab. 13, Tab. 14, Tab. 15). Úbytek naředěním byl po 15 dnech na vrtu AW2-22 do 2%, na vrtu AW2-23 v hloubce 8 m o něco vyšší a to do 9%, na vrtu AW2-24 v hloubce 9,5 m dosahuje úbytek 36 % a je detekovatelný i ve 34 (12%) a 55 (7%) dní od aplikace, v tomto bodě byly také naměřeny extrémní koncentrace Fe, horninové prostředí je tedy v tomto bodě velmi propustné a je možné že zde došlo k porušení porézního prostředí vlivem aplikačního tlaku. Na vrtu PV-112 byl úbytek způsobený naředěním v malém množství sledován po dobu 214 dní, to je způsobeno situací vrtu na lokalitě (Obr. 18) lithium a aplikované Fe sem dorazilo se zpožděním oproti ostatním vrtům. Úbytek CIE naředěním na vrtu PV-129 po 15 dnech dosahoval hodnoty 10% a následně výrazně klesal až do 173 dne. Data jsou uvedena v tabulce

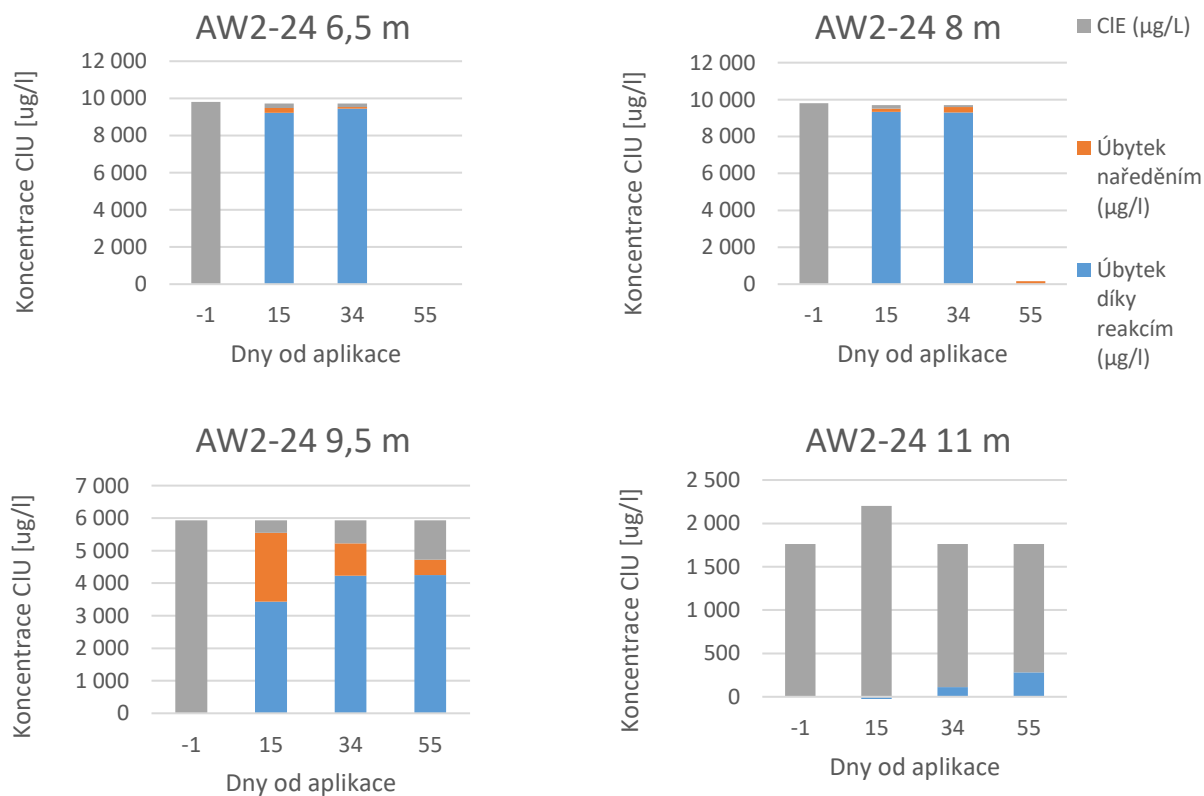
(Tab. 16). Grafické vyobrazení podílu redukční dehalogenace v  $\mu\text{g/l}$  ve srovnání s úbytkem vlivem naředění v jednotlivých zónách ukazují obrázky (obr. 50, obr. 51, obr. 52).



obr. 50: Podíl úbytku vlivem reakcí a naředěním v prvních 55 dnech monitorování na vrtu AW2-22. Výška sloupce vyjadřuje celkovou koncentraci CIU v bodě před aplikací.



obr. 51: Podíl úbytku vlivem reakcí a naředěním v prvních 55 dnech monitorování na vrtu AW2-23. Výška sloupce vyjadřuje celkovou koncentraci CIU v bodě před aplikací.



obr. 52: Podíl úbytku vlivem reakcí a naředěním v prvních 55 dnech monitorování na vrtu AW2-24. Výška sloupce vyjadřuje celkovou koncentraci CIU v bodě před aplikací.

Tab. 13: Srovnání procentuálního podílu sumy CIE detekované v konkrétních zónách a procentuálním podílem úbytku koncentrace CIE vlivem naředění nebo redukci na vrtu AW2-22

<b>AW2-22</b>	<b>Dny od aplikace</b>	<b>15</b>	<b>34</b>	<b>55</b>
6,5 m	Detekované množství CIE v %	1,97	3,60	5,63
	Úbytek naředěním v %	1,84	0,79	0,13
	Úbytek díky reakcím v %	95,54	94,95	93,58
8 m	Detekované množství CIE v %	33,81	80,26	96,76
	Úbytek naředěním v %	1,71	1,31	0,26
	Úbytek díky reakcím v %	63,96	17,91	2,45
9,5 m	Detekované množství CIE v %	76,76	94,39	90,47
	Úbytek naředěním v %	0,52	0,00	0,00
	Úbytek díky reakcím v %	22,71	5,61	9,53
11 m	Detekované množství CIE v %	46,89	77,92	76,80
	Úbytek naředěním v %	0,39	0,00	0,00
	Úbytek díky reakcím v %	52,72	22,08	23,20

Tab. 14: Srovnání procentuálního podílu sumy CIE detekované v konkrétních zónách a procentuálním podílem úbytku koncentrace CIE vlivem naředění nebo redukci na vrtu AW2-23

<b>AW2-23</b>	<b>Dny od aplikace</b>	<b>15</b>	<b>34</b>	<b>55</b>
6,5 m	Detekované množství CIE v %	1,55	4,32	11,33
	Úbytek naředěním v %	4,21	2,63	1,05
	Úbytek díky reakcím v %	93,06	91,87	86,43
8 m	Detekované množství CIE v %	1,12	1,27	1,95
	Úbytek naředěním v %	8,82	6,45	3,55
	Úbytek díky reakcím v %	89,28	91,50	93,70
9,5 m	Detekované množství CIE v %	25,04	40,30	60,24
	Úbytek naředěním v %	20,92	11,97	7,11
	Úbytek díky reakcím v %	54,04	47,72	32,65
11 m	Detekované množství CIE v %	60,54	78,97	109,95
	Úbytek naředěním v %	0,13	1,05	1,58
	Úbytek díky reakcím v %	39,33	19,98	0,00

Tab. 15: Srovnání procentuálního podílu sumy CIE detekované v konkrétních zónách a procentuálním podílem úbytku koncentrace CIE vlivem naředění nebo redukci na vrtu AW2-24

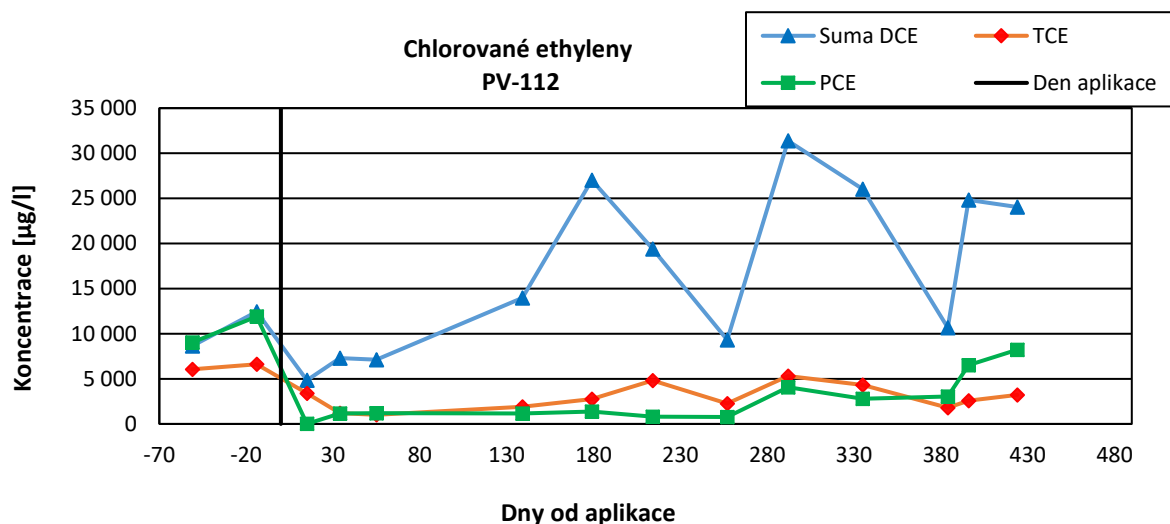
AW2-24	Dny od aplikace	15	34	55
6,5 m	Detekované množství CIE v %	2,33	1,91	0,00
	Úbytek naředěním v %	2,76	0,79	0,00
	Úbytek díky reakcím v %	93,98	96,38	0,00
8 m	Detekované množství CIE v %	1,86	1,04	0,00
	Úbytek naředěním v %	1,84	2,89	1,71
	Úbytek díky reakcím v %	95,11	94,88	0,00
9,5 m	Detekované množství CIE v %	6,32	11,92	20,32
	Úbytek naředěním v %	35,92	16,84	8,03
	Úbytek díky reakcím v %	57,76	71,24	71,65
11 m	Detekované množství CIE v %	124,91	93,72	83,99
	Úbytek naředěním v %	0,00	0,00	0,00
	Úbytek díky reakcím v %	0,00	6,28	16,01

Tab. 16: Srovnání procentuálního podílu sumy CIU detekované v konkrétním bodě a procentuálním podílem úbytku koncentrace CIU vlivem naředění nebo redukci na vrtech PV

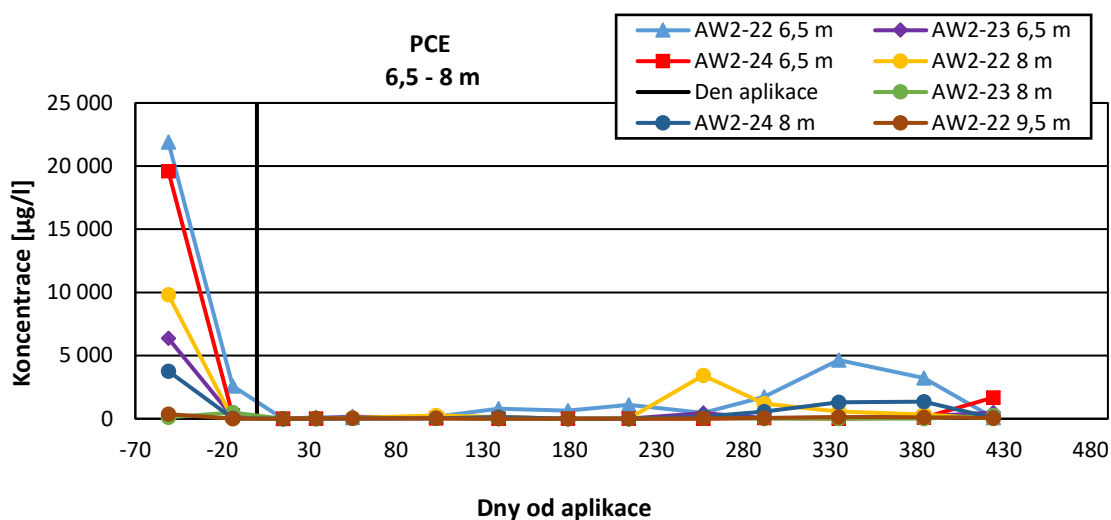
Vrt PV	Dny od aplikace	15	34	55	139	179	214	257
112	Detekované množství CIE v %	21,96	24,93	24,25	46,36	87,72	70,01	34,74
	Úbytek naředěním v %	1,05	6,84	4,87	1,18	0,79	0,53	0,00
	Úbytek díky reakcím v %	75,80	67,04	69,69	51,27	10,31	28,28	64,73
129	Detekované množství CIE v %	22,44	62,36	97,06	91,40	177,39	177,31	190,82
	Úbytek naředěním v %	9,87	3,03	1,84	0,53	0,26	0,00	0,00
	Úbytek díky reakcím v %	66,90	33,83	0,31	7,29	0,00	0,00	0,00

Po celou dobu trvání redukčních podmínek se koncentrace PCE na odtokovém vrtu PV-112 udržuje v relativně nízkých hodnotách kolem 1 000 µg/l (obr. 53), opětovný nárůst lze sledovat až 257 dní od aplikace, avšak na původní před-aplikační hodnotu se nedostává ani 420 dní po aplikaci nZVI. Toto platí i pro zonální odběry, v zóně 6,5 – 8 m (obr. 54) jsou koncentrace PCE velmi nízké po celou dobu monitorování, na většině odběrových bodech do 1 000 µg/l výjimky pak nepřesahují hladinu 5 000 µg/l, nejvyšší koncentrace po aplikaci byla naměřena v bodě AW2-22 6,5 m a to 4654 µg/l 335 dní od aplikace, následně však opětovně klesá a na konci monitorování zde bylo naměřeno pouze 96 µg/l (14 dní před aplikací 2 590 µg/l). Podobný vývoj lze sledovat v této zóně i u TCE stejně pak i u koncentrací PCE a TCE, v hlubší zóně 9,5 a 11 m, koncentrace zde před aplikací dosahují 1000 µg/l, během monitorování pak po většinu času do 100 µg/l. Grafické výstupy k těmto datům jsou v příloze (III).



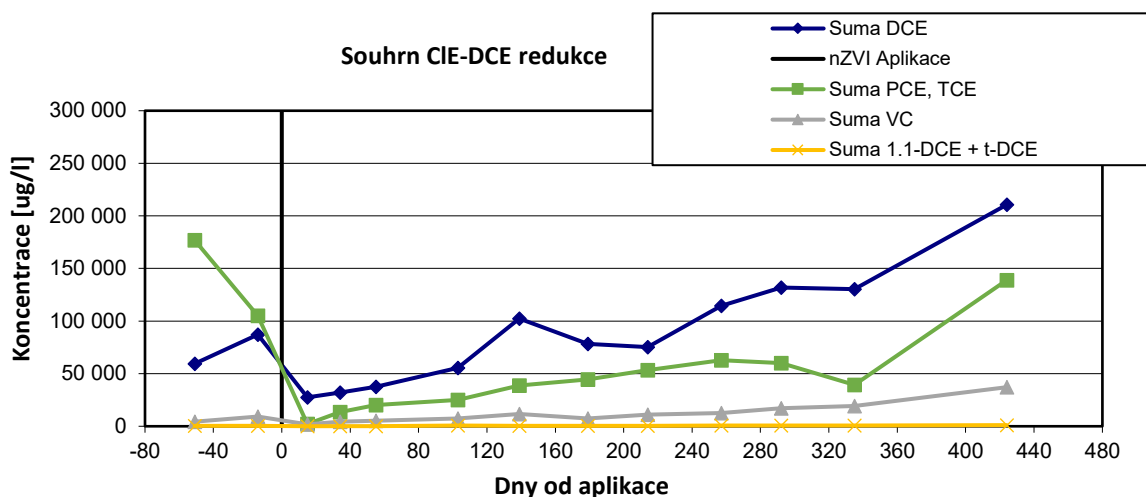


obr. 53: Koncentrace chlorovaných ethylenů na odtokovém vrtu PV-112



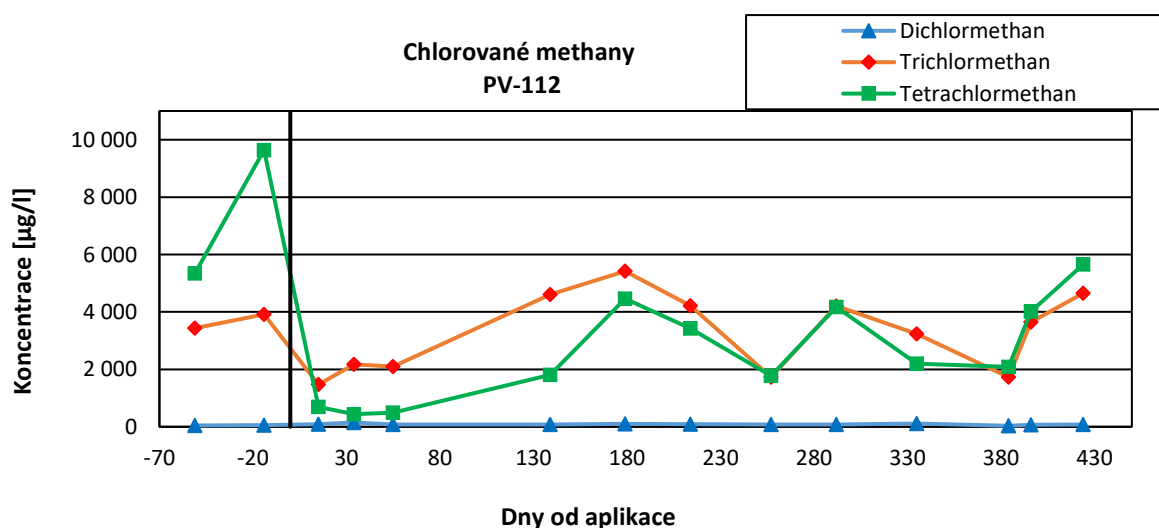
obr. 54: Koncentrace PCE ve vybraných zónách

Graf (obr. 55) ukazuje celkovou sumu jednotlivých CIU naměřenou v určitý časový bod ve všech monitorovacích bodech, z tohoto grafu je patrné, že zároveň s redukcí PCE a TCE dochází k nárůstu koncentrace DCE, především formy 1,2-cis- DCE, to poukazuje na fakt, že se část těžších CIU redukují nejdříve na lehčí, postupně pak na ethan a ethen. Zatímco koncentrace TCE a PCE se ani po skončení monitorování nedostávají na před aplikační hodnoty, lehčí DCE tuto hodnotu převyšuje více než dvojnásobně – před aplikací bylo celkově na lokalitě monitorováno 87 146 µg/l, na konci monitorování pak 210 604 µg/l, v případě VC je tento rozdíl ještě vyšší - ze 4 437 µg/l před aplikací došlo k navýšení na 37 133 µg/l. Velikost růstu koncentrací DCE a VC se pak zvyšuje spíše v pozdější fázi monitorování. Tato zvýšená neúplná redukce více chlorovaných CIE na DCE, nasvědčuje bakteriální aktivitě na lokalitě. Kolísání koncentrací, které je znatelné především na celkové sumě DCE, ale i na ostatních CIU může být způsobeno také změnami hladiny podzemní vody, kdy při větších objemech vody dochází k většímu přítoku další kontaminace ze severní části lokality (bod PV-137 na obr. 17) mimo monitorovanou oblast Spolchemie I a reaktivaci nZVI částic.

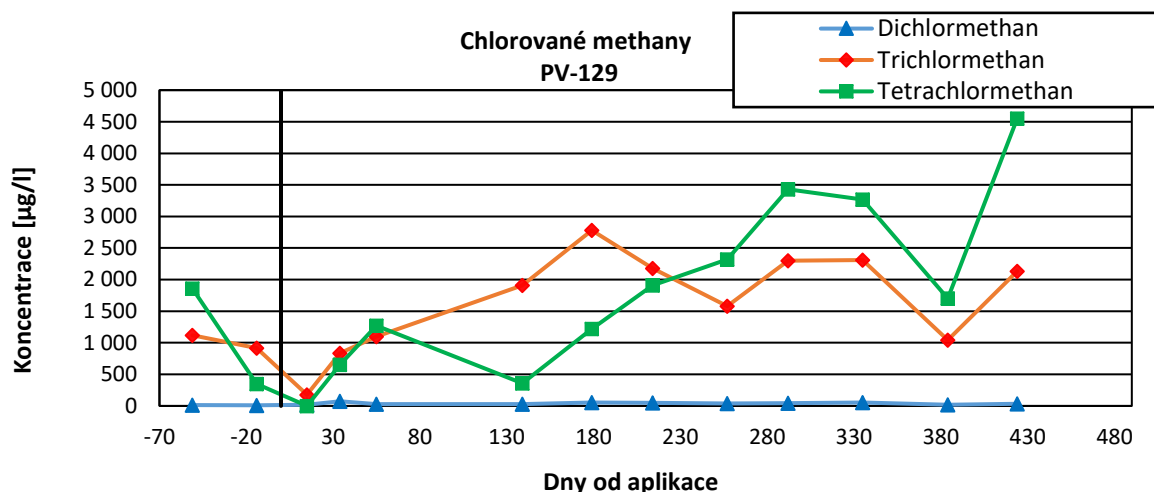


obr. 55: Celková suma jednotlivých CIU na lokalitě v čase

Podobný počáteční průběh jako u CIE lze sledovat u chlorovaných methanů (obr. 56), kde dochází opět k výrazné redukci nejvíce chlorovaných uhlovodíků, na lehký dichlormethan pak neměla redukce prakticky vliv, je třeba však brát v úvahu, že jeho koncentrace na lokalitě se pohybují pouze v desítkách  $\mu\text{g/l}$ . Na vrtu PV-129 (obr. 57) koncentrace po úvodním poklesu značně kolísají s dlouhodobým růstem. Dlouhodobá redukce byla monitorována především na odtoku z lokality na vrtu PV-112 (obr. 56), u vrtů PV-129 a 130 se koncentrace spíše zvyšuje, avšak je třeba zmínit, že před aplikační koncentrace na těchto dvou vrtech byly výrazně nižší než na odtokovém vrtu PV-112, kde se kontaminace na před-aplikační hodnoty vrací až na úplném konci monitorování, na lokalitě tedy dochází k redukci CIM, avšak vliv částic na CIM není tak významný jako v případě CIE. Míru redukce CIM ukazuje níže tabulka (Tab. 18). Nárůst koncentrací na ostatních monitorovacích bodech je podobně jako u CIE způsoben novým přítokem kontaminace.

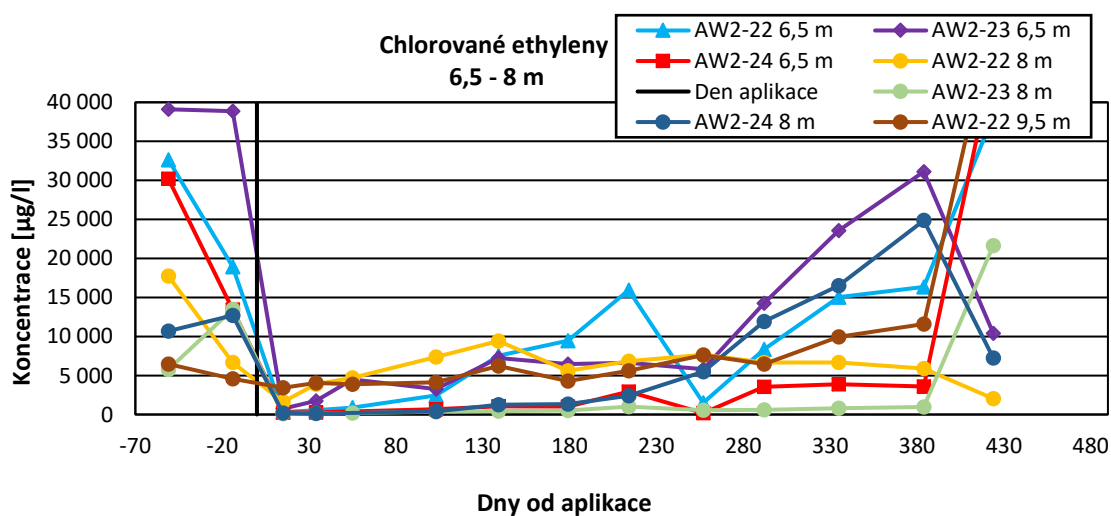


obr. 56: Vývoj koncentrace chlorovaných methanů na vrtu PV-112

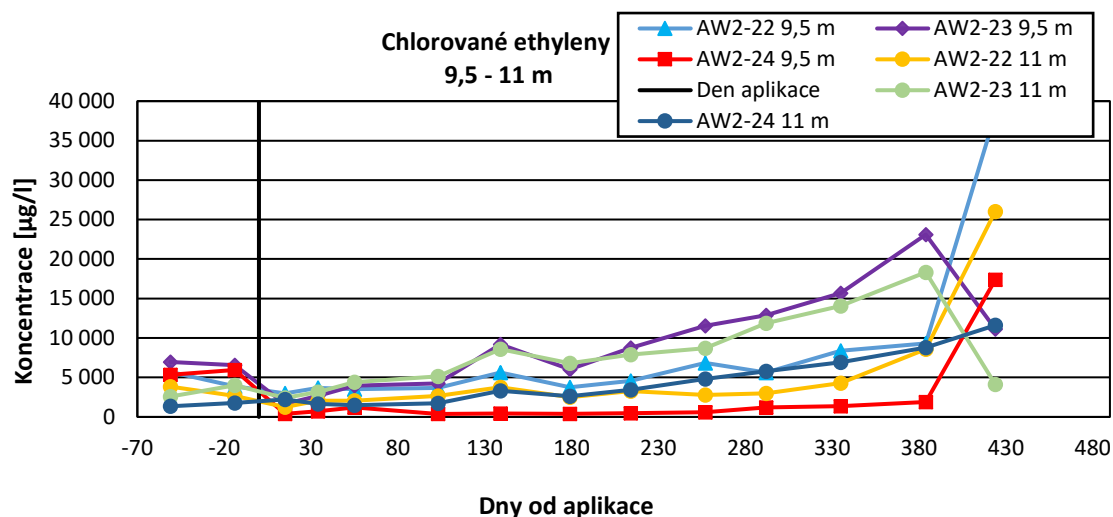


obr. 57: Vývoj koncentrace chlorovaných methanů na vrtu PV-129

Nejvýraznější pokles kontaminace se projevil především v mělké zóně 6,5 a 8 m, kde se nachází kontaminační mrak. Časový průběh v těchto vybraných zónách zobrazuje obrázek (obr. 58). Přibližně 250 dní od aplikace se projevil výrazný nárůst koncentrace CIU téměř ve všech monitorovacích bodech. Procentuální podíl kontaminace v monitorovacích bodech ve vybraných časových intervalech ukazuje tabulka (Tab. 17). Z tabulky je patrné, že na většině monitorovacích bodech se koncentrace kontaminantů navrátily do původních hodnot, v mnoha případech tyto hodnoty i převyšují, to je způsobeno rozpuštěním a novým přítokem kontaminace ze severozápadní oblasti areálu, čemuž nasvědčuje extrémní zvýšení kontaminace (1 492 %, Tab. 17) na vrtu AW2-21 na vtokové straně v severní části monitorované oblasti (obr. 17). Redukce dlouhodobého charakteru bylo dosaženo na vrtech AW2-22, 23, 24 a to v zónách 6,5 a 8 m. Na hlubší zónu 9,5 – 11 m měla aplikace výrazně menší vliv, po počátečním úbytku se koncentrace CIE se dlouhodobě zvyšují (obr. 59), zvýšení je ovšem způsobeno především formou DCE, u PCE a TCE zůstávají koncentrace nízké pod 100 µg/l (příloha III).



obr. 58: Vývoj koncentrací chlorovaných ethylenů v mělkých zónách



obr. 59: Vývoj koncentrací chlorovaných ethylenů v hlubších zónách na vrtech AW

Tab. 17: Procentuální podíl koncentrace CIE na všech monitorovacích bodech vůči před-aplikačním hodnotám

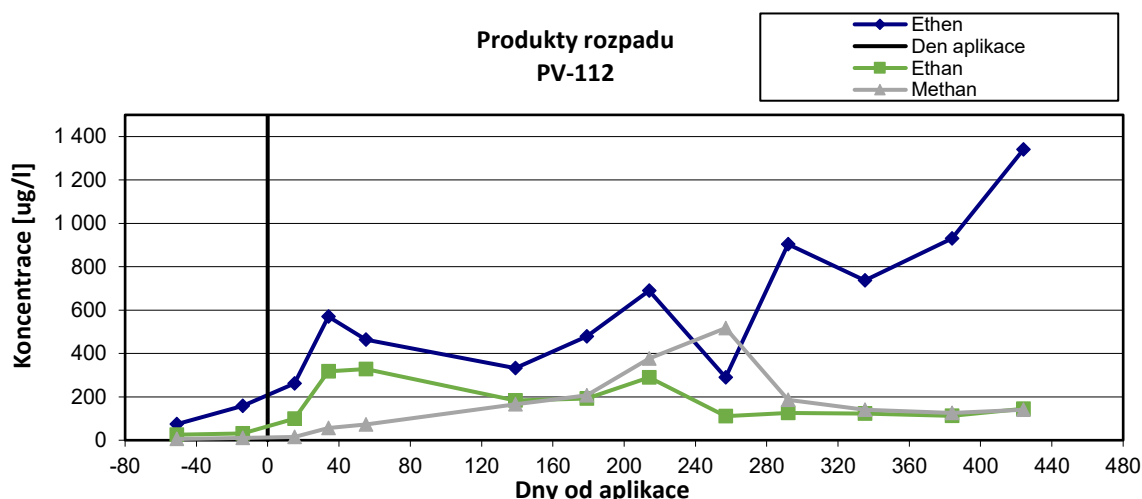
Název vrtu	Předaplikační hodnota µg/l, 100%	Redukce CIU				
		Koncentrace vůči předaplikační hodnotě– dny od aplikace				
		15	34	55	179	424
PV-112	40 595,1	22%	25%	24%	88%	101%
PV-129	11 029,1	22%	62%	97%	177%	256%
PV-130	8 123,6	29%	54%	70%	224%	558%
AW2-22 6,5 m	15 460,9	2%	4%	6%	61%	237%
AW2-22 8 m	4 776,8	34%	80%	97%	114%	40%
AW2-22 9,5 m	3 884,2	77%	94%	90%	97%	988%
AW2-22 11 m	2 658,2	47%	78%	77%	94%	979%
AW2-23 6,5 m	28 796,5	2%	4%	11%	14%	35%
AW2-23 8 m	8 898,8	1%	1%	2%	5%	192%
AW2-23 9,5 m	6 563,7	25%	40%	60%	92%	170%
AW2-23 11 m	3 989,5	61%	79%	110%	170%	103%
AW-24 6,5 m	9 807,8	2%	2%	-	7%	438%
AW-24 8 m	9 539,2	2%	1%	-	13%	51%
AW-24 9,5 m	5 927,9	6%	12%	20%	7%	293%
AW-24 11 m	1 763,3	125%	94%	84%	148%	658%
AW2-21	5 010	73%	61%	67%	64%	1 492%
<b>Celkem</b>	<b>166 824,6</b>	<b>19%</b>	<b>27%</b>	<b>33%</b>	<b>72%</b>	<b>247%</b>

Tab. 18: Procentuální podíl koncentrace CIM ve všech monitorovacích bodech vůči před-aplikačním hodnotám.

Název vrtu	Předaplikační hodnota (ug/l), 100%	Redukce CIM				
		Koncentrace vůči předaplikační hodnotě – dny od aplikace				
		15	34	55	179	424
PV-112	13 606	17%	20%	20%	73%	76%
PV-129	2 992	7%	52%	80%	135%	224%
PV-130	4 309	1%	7%	16%	77%	337%
Celkem	20 907	12%	22%	28%	83%	151%

#### 7.4.2 Produkty rozpadu – ethen, ethan, methan

Důležitým parametrem pro sledování redukce kontaminace na lokalitě je také analýza produktů rozpadu, které byly monitorovány na sanačních vrtech PV. Obrázek (obr. 60) ukazuje vývoj koncentrací produktů rozpadu na vrtu PV-112, z grafu je patrné, že na lokalitě převažuje redukce na ethen, kterou je možné sledovat po celé období monitorování. Koncentrace ethenu stouply z před-aplikačních 158  $\mu\text{g/l}$  na 1340  $\mu\text{g/l}$ . Naopak koncentrace ethanu se zvýšila během prvních 55 dní na 328  $\mu\text{g/l}$  z před-aplikačních 32  $\mu\text{g/l}$  a následně dlouhodobě klesají na hodnotu 145  $\mu\text{g/l}$ . Přibližně 220 dní od aplikace nastává, pokles ethanu i ethenu doprovázený růstem methanu, následně se koncentrace ethenu opět zvedají a rostou až do konce monitorování, u ethanu již toto neplatí. Tento jev nastává přibližně ve stejnou dobu jako snížení úbytku CIE vlivem redukce, kterou ukazuje obrázek (obr. 58). Tato významná redukce na ethen v pozdější fázi monitorování, může být tedy výrazně přičiněna nespecifikovanými bakteriálními procesy. Velmi obdobný průběh lze sledovat i v bodech PV-129 a 130 v příloze III.



obr. 60: Vývoj koncentrací produktů rozpadu na vrtu PV-112

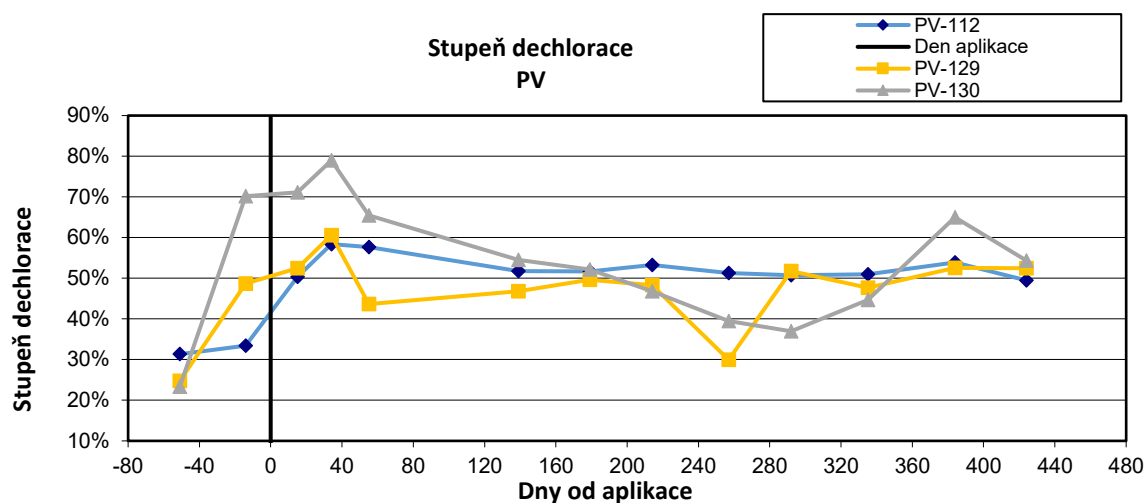
#### 7.4.3 Vyhodnocení dle stupně dechlorace

Vývoj stupně dechlorace na lokalitě, který ukazuje tabulka (Tab. 19) níže a obrázek (obr. 61) je na všech sanačních vrtech výrazný prvních 40 dní po aplikaci, následně pozvolna klesá a ustaluje se u hranice 50%. Na všech vrtech stupeň dechlorace setrvává nad před aplikačními hodnotami i na konci monitorování 424 dní po aplikaci. Tabulka (Tab. 19) ukazuje vývoj

stupně dechlorace na vrtech PV, kde jsem zahrnul i chlorované methany podle rovnice (12). Celkový vývoj dechlorace s CIM je o něco nižší, dochází tedy pravděpodobně přednostně k redukci CIE.

Tab. 19: Stupeň dechlorace na vrtech PV

Dny od aplikace	Stupeň dechlorace		
	PV-112	PV-129	PV-130
-51	31,33%	24,73%	23,37%
-14	33,44%	48,72%	70,20%
15	50,35%	52,44%	71,11%
34	58,40%	60,59%	78,97%
55	57,65%	43,67%	65,41%
139	51,75%	46,80%	54,52%
179	51,70%	49,63%	52,16%
214	53,22%	48,30%	46,83%
257	51,30%	29,93%	39,51%
292	50,72%	51,76%	36,95%
335	50,97%	47,64%	44,68%
384	53,89%	52,51%	64,97%
424	49,47%	52,47%	54,33%



obr. 61: Vývoj dechlorace na vrtech PV

Tab. 20: Stupeň dechlorace se zahrnutými CIM na lokalitě

Dny od aplikace	Stupeň dechlorace s CIM		
	PV-112	PV-129	PV-130
-51	28,29%	24,13%	23,36%
-14	28,90%	47,99%	69,91%
15	47,68%	52,78%	68,03%
34	56,02%	58,13%	67,94%

<b>55</b>	55,45%	41,57%	65,65%
<b>139</b>	49,17%	50,80%	53,52%
<b>179</b>	48,62%	50,28%	49,36%
<b>214</b>	51,57%	50,09%	43,97%
<b>257</b>	54,34%	39,76%	36,15%
<b>292</b>	48,66%	52,29%	32,32%
<b>335</b>	49,58%	47,09%	38,96%
<b>384</b>	51,55%	56,40%	58,93%
<b>424</b>	46,16%	52,87%	47,00%

#### 7.4.4 Vliv a Spotřeba nZVI částic

Teoretické množství nulamocného železa potřebného k redukci kontaminace, uvažíme-li, že na lokalitě dochází k redukci CIE podle rovnic (7, 8, 9 a 10), ukazuje následující tabulka (Tab. 21).

Tab. 21: Množství nZVI částic potřebných k redukci CIE

<b>CIE</b>	<b>Fe [g] na 1 mg CIE *l<sup>-1</sup></b>	<b>Fe [g] na před aplikační koncentraci</b>
<b>PCE</b>	101,04	9 497,19
<b>TCE</b>	76,51	3 063,52
<b>DCE</b>	69,14	4 289,74
<b>DCE</b>	53,62	242,93
<b>Celkem</b>		17 093,38

Pro redukci celkové sumy CIE naměřené na lokalitě před aplikací by bylo teoreticky zapotřebí přibližně 17 kg železa. Jelikož toto číslo nezahrnuje v úvahu další geochemické procesy probíhající na lokalitě, jedná se o teoretickou hodnotu možné spotřeby nZVI v zjednodušených laboratorních podmínkách, v terénních podmínkách o hodnoty řádově podceněné.

Sféra vlivu nZVI se dá stanovit jako objem ovlivněného horninového prostředí. Pro výpočet tohoto objemu, lze prostředí zjednodušit na tvar válce a pro každý injektážní bod tak vypočítat poloměr zasaženého prostředí podle rovnice (13). Výsledky pro jednotlivé aplikační body podle injektážních parametrů (Tab. 9) jsou uvedeny níže v tabulce (Tab. 22).

$$r = \sqrt{\frac{V}{\pi h n}} \quad 13$$

Kde „*r*“ je poloměrem perimetru dosaženého aplikací, „*V*“ je objem aplikované suspenze, „*h*“ je výška horizontu do kterého byla suspenze aplikována, *n* je porozita prostředí.



Tab. 22: Teoretická vzdálenost ovlivněného prostředí od injektážních bodů

Vrt	Objem (m <sup>3</sup> )	r
DP-1	12	2,09
DP-2	9	1,81
DP-3	12	2,09
DP-4	12	2,09
DP-5	12	2,09
DP-6	3	1,04

## 8. Diskuze

Aplikace částic NANOFER STAR, jejímž cílem byla redukce chlorovaných uhlovodíků, měla zpočátku výrazný vliv na oxidačně-redoxní potenciál na všech vrtech, především pak na zónu 6,5 – 8 m. Na sanačních vrtech PV setrvalo  $E_H$  v záporných hodnotách přibližně 130 dní. Na vrtech zonálního odběru zůstalo  $E_H$  v záporných hodnotách po celou dobu monitorování vyjma vrtu AW2-22, kde byl vliv nZVI na  $E_H$  nejslabší. Oproti první aplikaci nebyl pokles  $E_H$  tak výrazný, částice NANOFER STAR snížily  $E_H$  nejvíce v bodě PV-130 a to o 455 mV, po aplikaci částic NANOFER 25S došlo k největšímu snížení téměř o 600 mV na vrtu PV-129. Redukční podmínky však po druhé aplikaci setrvávají o něco déle, ve vybraných zónách AW2-22 a 24 6,5 m PV-129 a AW2-24 8 m, setrval po první aplikaci potenciál v záporných hodnotách přibližně 80 dní, po druhé aplikaci to bylo 180 dní v případě vrtu PV-129 a až 300 dní v případě vrtu AW2-23 a 24.

Z hlediska redukce CIE byl významný pokles sledován ve všech monitorovacích bodech. Během prvních 15 dní je tato redukce přisuzována naředění s nekontaminovanou aplikovanou vodou a to především na vrtu AW2-24 do hloubky 9,5 m, kde je horninové prostředí propustnější, nebo zde došlo ke zvýšení porozity vlivem aplikačního tlaku. Patnáctý den proběhl první odběr pro stanovení koncentrace CIU od aplikace nZVI, výpočet úbytku CIU z koncentrací stopovače ve vzorcích ukazuje, že se úbytek naředěním v zóně kontaminačního mraku 6,5 – 8 m pohybuje do 10 % vyjma vrtu AW2-23, kde v hloubce 8 m dosahuje až 25 %. Na konci monitorování Li na vrtech zonálního odběru (55 den), má naředění význam již jen v hloubce 9,5 m na vrtech AW2-23 a 24, aplikovaná suspenze tedy přednostně proudila touto zónou. Na vrtu PV-129, kde byly měřeny koncentrace lithia po celou dobu monitorování, naředění CIU klesá v 55. den na 5%.

Po skončení monitorovacího období (424 dní po aplikaci) se, podobně jako po první aplikaci, koncentrace CIE vrací na původní hodnoty, toto neplatí pro monitorovací body AW2-22 8 m AW2-23 6,5 m, AW2-23 11 m a AW2-24 8 m, kde byla na konci monitorování koncentrace CIE na 30, 27, 87 a 57 procentech z před-aplikační hodnoty. Proporce jednotlivých kontaminantů se ovšem v celkové kontaminaci liší, více chlorované ethyleny PCE a TCE se na původní hodnoty nevrací, jejich koncentrace ovšem pozvolna roste s přítokem nové kontaminace ze severní části areálu, po 335 dnech monitorování se jejich koncentrace na lokalitě drží kolem 50 mg/l oproti před-aplikačním 180 mg/l, na konci monitorování se pak koncentrace blíží 150 mg/l. U lehčích DCE hodnota na konci monitorování značně převyšuje před-aplikačních 60 mg/l celkovou koncentrací téměř 211 mg/l. U VC dosahuje celková suma na lokalitě na konci monitorování osminásobek před-aplikační hodnoty, 37 mg/l oproti 4 mg/l, na lokalitě tedy dochází k redukci z těžších na lehčí uhlovodíky po celou dobu

monitorování, avšak intenzita redukce slábne. Setrvání redukce CIU i na konci monitorování dokazuje i stupeň dechlorace, který na konci monitorování dosahuje na vrtech PV hodnot kolem 50%, na jednotlivých vrtech se jedná o zvýšení o 18% na vrtu PV-112, 28 % na vrtu PV-129 a 30% na vrtu PV-130 oproti dechloraci před aplikací, k redukci tedy na lokalitě dochází nepřetržitě i 424 dní po aplikaci, to nasvědčuje vyšší stabilitě částic NANOFE STAR.

Ze zonálního hlediska je redukce nejsilnější právě v horizontu 6,5 – 8 m, kde setrvávají silné redukční podmínky téměř po celou dobu monitorování, jedná se o zónu štěrku s dobrou propustností, do hloubky pak přibývá jemnějších částic písku a jílu, které snižují propustnost horizontu pro aplikované částice. Z monitorovaných produktů rozpadu je sledován růst koncentrací obou produktů ethanu a ethenu, z dat je patrné, že při redukci pomocí nZVI částic je slabě preferována redukce na ethen, tento jev se během monitorování mění a od 257. dne monitorování je výrazně preferována redukce na ethen, to je pravděpodobně způsobeno oslabením redukčních podmínek, nebo bakteriální redukcí, která CIE preferenčně redukuje na ethen. Bakteriální redukci v tomto období nasvědčuje i pokles CHSK a síranů. K mikrobiální aktivitě může potencionálně přispívat i produkce volného vodíku anaerobní koroze  $H_2$  rovnice (6), pH již v této době ve většině monitorovaných bodech klesá. Redukční podmínky vyvinuté částicemi nZVI, které spotřebovávají kyslík, jsou příznivé pro methanogenní bakterie, které jsou schopny redukovat CIU. Typické podzemní vody s methanogenními bakteriemi mají oxidačně-redoxní potenciál kolem -240 mV (Macé Ch. et al., 2006), z tohoto hlediska jsou tedy podmínky pro tyto bakterie na lokalitě příznivé.

Redukce CIE, ve srovnání s první aplikací, je v zóně kontaminačního mraku (6,5 – 8 m) zpočátku obdobná, koncentrace CIE se dostávají pod 5 000  $\mu\text{g/l}$ , v případě druhé aplikace však byla počáteční koncentrace vyšší, především v zóně 6,5 m o 5 000 – 10 000  $\mu\text{g/l}$ , a setrvává déle. U druhé aplikace setrvávají koncentrace CIE pod hodnotou 10 000  $\mu\text{g/l}$  po dobu 257 dní (obr. 58), u první aplikace se již v této době v hloubce 6,5 m dostávají koncentrace zpět na původní hodnoty.

V zóně 9,5 a 11 m jak data ukazují, dochází z počátku k mírnému poklesu CIE, nejvýrazněji v bodě AW2-24 9,5 m z 5 928  $\mu\text{g/l}$  na 332  $\mu\text{g/l}$ , následně však koncentrace dlouhodobě stoupají (obr. 59), na konci monitorování až na 38 368  $\mu\text{g/l}$  v bodě AW2-22 9,5 m. Data však ukazují (příloha III a obr. 55), že se jedná především o méně chlorované ethyleny DCE a VC. Koncentrace PCE a TCE se ve všech bodech těchto hlubších zón drží pod úrovní 100  $\mu\text{g/l}$ , vyjma bodu AW2-22 11m, kde při posledním odběru koncentrace narostly na tisíce  $\mu\text{g/l}$  (příloha III), to je ale pravděpodobně způsobeno nereprezentativním vzorkem nebo chybou při analýze.

Míra redukce CIM byla monitorována na sanačních vrtech PV, 15 dní od aplikace koncentrace klesly pod 10% na vrtech 129 a 130 a na 17% na vrtu 112, kde byla redukce nejvýznamnější a setrvala až do konce monitorování, kdy bylo na vrtu naměřeno 76% původní kontaminace. První mírný nárůst methanu, produktu rozpadu CIM, byl sledován na vrtu PV-112 již 15 dní po aplikaci, jeho koncentrace pak postupně stoupají po dobu prvních 257 dní monitorování až na hodnotu 517  $\mu\text{g/l}$ , následuje pokles pod 200  $\mu\text{g/l}$ , kde setrvává až do konce monitorování, kdy bylo na vrtu PV-112 naměřeno 140  $\mu\text{g/l}$  (před aplikací 11  $\mu\text{g/l}$ ). Na vrtu PV-129 je tento rozdíl ještě větší a to 698  $\mu\text{g/l}$ . Methan může být produkován také methanogenními bakteriemi a to jak při redukci CIU, tak při redukci ethanu a ethenu (Francis

H.M., 1997). Růst koncentrací methanu je na vrtu PV-112 na odtokové straně doprovázen poklesem ethanu a ethenu (obr. 60).

Teoretická sféra vlivu nZVI (vypočtena v kapitole 7.44) a jeho množství by mělo být dostačující pro pokrytí hlavní kontaminace na lokalitě (obr. 17). Aplikované železo se však preferenčně šířilo do vybraných zón (kapitola 7.31), především pak mělčích hloubek 6,5 a 8 m, kde se z počátku monitorování nacházel významný podíl kontaminace. V čase pak docházelo k mírné akumulaci železa v zóně 11 m v koncentracích 10 – 20 mg/l, které byly detekovány 55 dní od aplikace, dlouhodobé akumulaci pak nasvědčuje i růst konduktivity sledovaný až do skončení monitorování. Výsledky z měření oxidačně redoxního potenciálu však nasvědčují tomu, že se jedná již o aktivované železo, které nemá vliv na redukci CIU. Důsledkem toho je pak slabší redukce a dlouhodobý nárůst kontaminace v zóně 9,5 a 11 m, kam se látky DNAPL preferenčně šíří.

## 9. Závěr a návrhy pro další opatření

Jako autor práce jsem zpracoval rešeršní část zaměřenou na sanační metody, preferenčně na metodu in-situ chemické reduktivní dehalogenace s podporou nulamocného nanoželeza, vyhodnotil veškerá data získaná monitorováním druhé aplikace nZVI na lokalitě Spolchemie I. Jmenovitě se jednalo o stopovací zkoušku, iontové analýzy, analýzy celkového železa a fyzikálně-chemických parametrů a vyhodnocení redukce CIU. Výsledky jsou diskutovány a porovnány s první aplikací. Osobně jsem se účastnil posledních monitorování na lokalitě a aplikace částic železa, která nebyla přímo součástí této práce, avšak technologicky byla provedena stejně jako aplikace zpracovaná v této práci. Na základě zpracovaných výsledků shrnuji sanaci následovně:

- Stopovací zkouška prokázala z kvalitativního hlediska komunikaci mezi jednotlivými monitorovacími body, lepší propustnost byla sledována v mělčích zónách kontaminačního mraku 6,5 – 8 m. Injektáží stopovače bylo možné odlišit úbytek kontaminace naředěním technickou vodou od úbytku dosaženého redukcí. Úbytek způsobený naředěním neměl od 15 dne významný vliv.
- Částice nZVI byly po aplikaci detekovány ve všech monitorovacích bodech avšak s výrazně nižšími koncentracemi v hlubších zónách. Vliv nZVI na oxidačně-redoxní potenciál byl sledován na všech monitorovacích bodech, včetně bodu AW2-21 vzdáleném přibližně 10 m od aplikačních bodů proti směru proudění podzemní vody, v dobře propustných mělčích zónách se  $E_H$  nevrací na původní hodnoty ani na konci monitorovacího období více než rok po aplikaci nZVI.
- Na celé lokalitě byl sledován předpokládaný růst pH podle rovnic (5 a 6) nejvýrazněji pak v zóně 6,5 a 8 m o celé jednotky, pH se zde nevrací na původní hodnoty ani po skončení monitorování.
- Aplikované částice výrazně ovlivnily konduktivitu v hlubších zónách 9,5 a 11 m, konduktivita zde kontinuálně roste po celou dobu monitorování
- Studované pH,  $E_H$ , CHSK, sírany a sulfan nasvědčují tomu, že na lokalitě jsou z fyzikálně-chemického hlediska vhodné podmínky pro srážení oxidů a hydroxidů Fe, pyritu a karbonátů.
- Částice nZVI způsobily pokles koncentrací kontaminace na všech monitorovaných vrtech, celkový pokles sumy CIU se zonálně lišil a ve většině monitorovacích bodech se kontaminace na konci monitorování vrací na před-aplikační koncentrace. Na

lokalitě bylo souhrnně ve všech bodech před aplikací 201 mg/l CIE (1 729  $\mu\text{mol/l}$ ), 214 dní od aplikace 139 mg/l (1 305  $\mu\text{mol/l}$ ), na před-aplikační hodnoty se koncentrace vrátily až ke konci monitorování, kdy bylo naměřeno 387 mg/l (1 905  $\mu\text{mol/l}$ ), z toho 209 mg/l byla forma cis-DCE. Dochází tedy významné změně zastoupení jednotlivých kontaminantů. Více chlorované PCE a TCE se na původní hodnoty ve většině bodech nevracejí ani na konci monitorování.

- K největšímu ovlivnění došlo v monitorovacích bodech AW2-22 6,5 m 292 dní od aplikace zde bylo detekováno 54 % (8 338  $\mu\text{g/l}$ ) z před-aplikační kontaminace, AW2-23 6,5 m – zde bylo i na konci monitorování (424 dní) detekováno pouze 35 % (10 205  $\mu\text{g/l}$ ) z před-aplikační kontaminace, v bodě AW2-23 8 m – po 292 dnech detekováno pouze 7% (604  $\mu\text{g/l}$ ) z před-aplikační kontaminace, AW2-24 6,5 m – po 292 dnech detekováno 36% (3 555  $\mu\text{g/l}$ ) z před-aplikační kontaminace a AW2-24 9,5 m, kde bylo 292 dní po aplikaci detekováno 34% (1 987  $\mu\text{g/l}$ ) z před-aplikační kontaminace. Na vrtu PV-112, na odtoku z lokality byla koncentrace CIU z původních 40 595  $\mu\text{g/l}$  257 dní po aplikaci na 40 % (16 329  $\mu\text{g/l}$ ).
- Ze zonálního hlediska docházelo k redukci především v mělkých zónách 6,5 a 8 m po dobu 300 dní, u PCE a TCE setrvala redukce až do konce monitorování, nejvyšší koncentrace PCE na konci monitorování byla 1 676  $\mu\text{g/l}$  v bodě AW2-23 6,5 m, u ostatních bodů pouze ve stovkách  $\mu\text{g/l}$ . V zóně 9,5 a 11 m nepřesáhly na konci monitorování koncentrace PCE a TCE hodnotu 100  $\mu\text{g/l}$  avšak dochází zde k velké akumulaci DCE v desítkách tisíc  $\mu\text{g/l}$ .
- Jako vhodným vodítkem pro studium dehalogenace na lokalitě, kde dochází ke kontinuálnímu přítoku nové kontaminace, se ukázal výpočet stupně dechlorace. Podle stupně dechlorace, dochází k redukci CIU na lokalitě kontinuálně po celou dobu monitorování, avšak intenzita redukce se v čase snižuje. Na vrtu PV-112, který slouží, jako kontrola jakosti vody na odtoku z lokality dosahoval stupeň dechlorace před aplikací 33% na konci monitorování pak 49%, nejvyšší dechlorace na tomto vrtu byla 34 dní od aplikace a to 58%.
- PCE a TCE se redukují především na formu cis-DCE
- Částice jsou schopny redukovat i CIM, na vrtu PV-112 bylo i na konci monitorování naměřeno 76% (10 382  $\mu\text{g/l}$ ) z před-aplikační kontaminace, kontaminace však po celou dobu monitorování značně kolísá.
- Na lokalitě jsou příznivé podmínky pro anaerobní methanogenní bakterie jejichž přítomnosti nasvědčují změny v koncentracích produktů rozpadu
- Celkově se druhá aplikace prokázala jako efektivnější než aplikace první. Metoda vyniká především v redukci více chlorovaných uhlovodíků PCE a TCE u těch dochází k redukci preferenčně, na vrtech zonálního odběru bylo na konci monitorování PCE přítomné v desítkách  $\mu\text{g/l}$ , v bodě AW2-22 6,5 m bylo na konci monitorování detekováno 96  $\mu\text{g/l}$  PCE z před-aplikačních 2590  $\mu\text{g/l}$ , u TCE to bylo 1 187  $\mu\text{g/l}$  z před-aplikačních 7 810  $\mu\text{g/l}$  u DCE došlo vlivem dechlorace k výraznému růstu, před aplikací bylo monitorováno 4 255  $\mu\text{g/l}$  na konci monitorování 35 381  $\mu\text{g/l}$ , podobně tak u VC, před aplikací 37,7  $\mu\text{g/l}$  na konci monitorování 1 074  $\mu\text{g/l}$ . Tento trend je obdobný na všech vrtech zonálního odběru.

Výsledky obou aplikací ukazují návrat kontaminace na lokalitě na původní hodnoty před aplikací z důvodu přítoku nové kontaminace ze severo-západní části areálu chemičky. Pro úplnou sanaci by tedy bylo vhodné lokalitu Spolchemie I na severu oddělit propustnou

reaktivní bariérou, případně rozšířit sanaci dále na sever, pokud by to nezasahovalo do provozu výroby. Dále bych doporučil detailnější studium kontaminace na lokalitě, je třeba odlišit, do jaké míry je nárůst kontaminace způsobený přítokem nové kontaminace ze severu areálu a rozpuštění stávající kontaminace do kontaminačního mraku. Na lokalitě se projevila zonální proměnlivost efektivity sanace, do budoucna bych tedy u látek DNAPL doporučoval zajistit extra injektáž částic do hlubších zón. Ukázalo se, že při zvolené sanační metodě, chemické reduktivní dehalogenaci nulamocnými částicemi železa, dochází preferenčně k redukci více chlorovaných uhlovodíků, do budoucna by tedy bylo vhodné sanaci optimalizovat také pro redukci méně chlorovaných DCE a VC, vhodnou cestou by mohla být anaerobní bakteriální redukce.

Z hlediska studia efektivity nZVI, bych do budoucna doporučoval rozšířit monitorování volných iontů  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  (a dalších podle lokality), pro studium změny fází v prostředí vlivem nZVI a  $\text{Cl}^-$  pro detailnější studium dechlorace.

## Literatura

Agency for Toxic Substances and Disease Registry, PUBLIC HEALTH STATEMENT 1,2-DICHLOROETHENE 1996, Atlanta, GA: U,S, Department of Health and Humans Services,

Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (1997a), Toxicological profile for tetrachloroethylene, Atlanta, GA: U,S, Department of Health and Humans Services,

Černík M., a kolektiv (2010): Chemický podporované in situ sanační technologie, Vydavatelství VŠCHT ve spolupráci s TUL Liberec, Praha, 356 s,

Česká geologická služba (2018): Mapová aplikace, Vrtná prozkoumanost, Geologická mapa 1 : 50 000. In: Geovědní mapy 1 : 50 000 [online]. Praha: Česká geologická služba [cit. 2018-07-30]. Dostupné z: <https://mapy.geology.cz/geocr50/>

Český geologický ústav (1994): STRATIGRAFICKÝ ATLAS ČESKÉ REPUBLIKY, REPROTRONIC, editor Josef Klomínský, Bohemia, s.r.o., Kutná Hora. Tisk LABEL, s.r.o., 1. vydání. 18/20 446-422-94, ISBN 80-7075-167-3

ČHMÚ – Český hydrometeorologický ústav (2018a): Hydrologický seznam podrobného členění povodí vodních toků ČR, [stav k 1. 1. 2018]. Dostupné na: [http://voda.chmi.cz/opv/doc/hydrologicky\\_seznam\\_povodi.pdf](http://voda.chmi.cz/opv/doc/hydrologicky_seznam_povodi.pdf)

ČHMÚ – Český hydrometeorologický ústav (2018b): Mapová aplikace, Rozvodnice [online], [cit. 2018-07-30]. Dostupné z: <http://hydro.chmi.cz/hydro/index.php?wmapp=WEBAPP&wmap=rozvodnice>

Dong H., Xie Y., Zeng G., Tang L., Liang J., He Q., Zhao F., Zeng Y., Wu Y., The dual effects of carboxymethyl cellulose on the colloidal stability and toxicity of nanoscale zero-valent iron, Chemosphere 144 (2016) 1682–1689.

Dolinová I., Czinnerová M., Dvořák L., Stejskal V., Ševců A., Černík M., (2016): Dynamics of organohalide-respiring bacteria and their genes following in-situ chemical oxidation of chlorinated ethenes and biostimulation, Chemosphere, Volume 157, 2016, Pages 276-285, ISSN 0045-6535

Dragun J., 1988. The Soil Chemistry of Hazardous Materials. Hazardous Materials Control Research Institute, Silver Spring, MD.

Environment agency (2003): An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface., Environment Agency R&D Publication 13, Bristol 2003, ISBN: 1844320669

FILIP, J., ZBORIL, R., SCHNEEWEISS, O., ZEMAN, J., CERNIK, M., KVAPIL, P., OTYEPKA, M. (2007): Environmental Applications of Chemically Pure Natural Ferrihydrite. Environ. Sci. Technol. 41: 4367-4374

Fajardo C., Ortiz L., Rodriguez-Membibre M., Nande M., Lobo M., Martin M., (2012): Assessing the impact of zero-valent iron (ZVI) nanotechnology on soil microbial structure and functionality: a molecular approach, Chemosphere 86 (2012) 802–808.

Francis H., M Koene-Cottaar, Gosse Schraa, Anaerobic reduction of ethene to ethane in an enrichment culture, FEMS Microbiology Ecology, Volume 25, Issue 3, (1998): Pages 251-256, ISSN 0168-6496, [https://doi.org/10.1016/S0168-6496\(97\)00099-8](https://doi.org/10.1016/S0168-6496(97)00099-8). (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168649697000998>) Keywords: Ethene; Ethane; Anaerobic transformation; Methanogen

FIELD M., (2002): The QTRACER2 program for tracer breakthrough curve analysis for tracer tests in karstic aquifers and other hydrogeologic systems, U.S. Environmental protection agency, Hypertext multimedia publication: <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=20875>

HSDB (2005), "Tetrachloroethylene," Hazardous Substances Data Bank, dostupné na: <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~ZIAnci:1>

Pankow JF., Cherry JA., (1996): *Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in Groundwater*. Waterloo Press, pp. 522.

PubChem – Open chemistry database (2018): „Carbon Tetrachloride“, dostupné na: [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/carbon\\_tetrachloride#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/carbon_tetrachloride#section=Top)

Frederic L., Bartkow M., (2010): Griffith University – Smart Water Research Centre: A short primer on benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX) in the environment and in hydraulic fracturing fluids

LI XQ., ELLIOT DW., ZHANG WX., (2006): Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Material and Engineering Aspect, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, s, 111-122,

Liu Y., Majetich S., Tilton RD., Sholl DS., Lowry GV., (2005): TCE Dechlorination Rates, Pathways, and Efficiency of Two Nano-Scale Iron Particles; Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA 15213-3890, USA. Revised Manuscript submitted to Environmental Science and Technology September, 7, 2004

Macé Ch., Desrocher S., Gheorghiu F., Kane A., Pupeza., Černík M., Kvapil P., Venkatakrishnan R., Zhang W. (2006): Nanotechnology and Groundwater Remediation: A Step Forward in Technology Understanding, 2006 Wiley Periodicals, Inc. Remediation DOI: 10.1002.rem, Spring 2006

Nanoiron.cz. (2018). *NANO FER STAR | NANOIRON*. [online] dostupné na: <http://nanoiron.cz/en/products/zero-valent-iron-nanoparticles/nanofer-star> [12 Července 2018].

Phenrat T., Kim H-J., Fagerlund F., Illangasekare T., Tilton RD., Lowry GV., Particle size distribution, concentration, and magnetic attraction affect transport of polymer-modified Fe<sup>0</sup> nanoparticles in sand columns. Environ. Sci. Technol. 2009, 43, 5079–5085.

Pitrák M., Procházka M., (2014) Well logging of borehole PV-129, archiv AQT

Thiruvengkatachari R., S. Vigneswaran R., Naidu R., (2008): Permeable reactive barrier for groundwater remediation, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 14 (2008) 145–156



Selvaraj A., Devasena S., Nambi I., (2016): article in Journal of Environmental Management, Synthesis, characterization and performance of high energy ball milled meso-scale zero valent iron in Fenton reaction,

Stejskal V., Lederer T., Kvapil P., Slunsky J., Skácelová P., (2017): NanoRem Bulletin - NanoRem Pilot Site – Spolchemie I, Czech Republic: Nanoscale zero-valent iron remediation of chlorinated hydrocarbons

TOXNET, (2018).: DICHLOROMETHANE: HSDB: DICHLOROMETHANE CASRN: 75-09-2, UNII: 588X2YUY0A, Dostupné na: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+66>

Stejskal V., Patka J., (2015): Souhrnná zpráva za rok 2015: Opatření vedoucí k nápravě starých ekologických zátěží v areálu společnosti: *Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a. s. ústí nad Labem*

Sekm.cz. (2018). Systém evidence kontaminovaných míst » SEKM. [online] Available at: <http://www.sekm.cz/> [data z 20. 07. 2018]

Yi, Shixiong; Dai, Fangyin; Zhao, Cunyi; Si, Yang (2017): A reverse micelle strategy for fabricating magnetic lipase-immobilized nanoparticles with robust enzymatic activity, Scientific Reports, číslo článku - 9806, report - 7, IS - 1

Šrámek O., Zeman J., (2004): INTRODUCTION TO ENVIRONMENTAL HYDROGEOCHEMISTRY, Brno 2004, ISBN 80-210-3586-2

Szivák I., Behra R., Sigg L., (2009): METAL-INDUCED REACTIVE OXYGEN SPECIES PRODUCTION IN CHLAMYDOMONAS REINHARDTII (CHLOROPHYCEAE). Journal of Phycology, 45: 427-435.

TOXNET, (2018a).: Tetrachlorethylene: HSDB: Tetrachlorethylene CASRN: 127-18-4, UNII: TJ904HH8SN, Dostupné na: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+124>

TOXNET, (2018b).: Trichloroethylene: HSDB: Trichloroethylene CASRN: 79-01-6, UNII: 290YE8AR51, Dostupné na: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+133>

TOXNET, (2018c).: 1,1-DICHLOROETHYLENE: HSDB: 1,1-DICHLOROETHYLENE CASRN: 75-35-4, UNII: 21SK105J9D, Dostupné na: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+1995>

TOXNET, (2018d).: TRANS-1,2-DICHLOROETHYLENE: HSDB: TRANS-1,2-DICHLOROETHYLENE CASRN: 156-60-5, UNII: 41799BI61U, Dostupné na: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+6361>

TOXNET, (2018e).: VINYL CHLORIDE: HSDB: VINYL CHLORIDE CASRN: 75-01-4, UNII: WD06X94M2D , Dostupné na: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+169>

TOXNET, (2018f).: TETRACHLORIDE: HSDB: TETRACHLORIDE CASRN: 56-23-5, UNII: CL2T97X0V0 , Dostupné na: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+53>

TOXNET, (2018g).: CHLOROFORM: HSDB: CHLOROFORM CASRN: 67-66-3, UNII: 7V31YC746X, Dostupné na: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+56>

Tratnyek P.G., Johnson R.L., Lowry G.V., Brown R.A. (2014) *IN SITU* Chemical Reduction For Source Remediation. In: Kueper B., Stroo H., Vogel C., Ward C. (eds) Chlorinated Solvent Source Zone Remediation. SERDP ESTCP Environmental Remediation Technology, vol 7. Springer, New York, NY

U.S. EPA, Evaluation of Groundwater Extraction Remedies, vols. 1 and 2, EPA Office of Emergency and Remedial Responses, Washington, DC, 1989

U.S. Enviromental protection agency (2012): TOXICOLOGICAL REVIEW OF Tetrachloroethylene (Perchloroethylene), EPA CAS No, 127-18-4

U.S. Enviromental protection agency (2011): TOXICOLOGICAL REVIEW OF Trichloroethylene, EPA CAS No, 79-01-6

U.S. Enviromental protection agency (2010): TOXICOLOGICAL REVIEW OF cis-1,2-DICHLOROETHYLENE and trans-1,2-DICHLOROETHYLENE (CAS Nos, cis: 156-59-2; trans: 156-60-5; mixture: 540-59-0)

U.S. Enviromental protection agency (2000): TOXICOLOGICAL REVIEW OF VINYL CHLORIDE (CAS No, 75-01-4)

U.S. Enviromental protection agency (2007): Trichloroethylene (TCE) TEACH Chemical Summary

U.S. Enviromental protection agency (2011): TOXICOLOGICAL REVIEW OF cis-1,2-DICHLOROETHYLENE and trans-1,2-DICHLOROETHYLENE, CAS Nos. cis: 156-59-2; trans: 156-60-5; mixture: 540-59-0

Z. Li, K. Greden, P.J. Alvarez, K.B. Gregory, G.V. Lowry, Adsorbed polymer and NOM limits adhesion and toxicity of nano scale zerovalent iron to E. coli, Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 3462–3467.